N° d'ordre C.N.R.S. A.O.7 402

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques ZELL

ENERGIE INTERFACIALE ET MODE DE CROISSANCE CRISTALLINE EN BAIN FONDU D'UN CORPS SIMPLE

Soutenue le 13 mai 1972 devant la Commission d'Examen

MM. R.	KERN	*Président*
J.	CABANE	*Examinateurs*
F.	DURAND	
B.	MUTAFTSCHIEV	*Rapporteur*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0019

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques Z E L L

ENERGIE INTERFACIALE ET MODE DE CROISSANCE CRISTALLINE EN BAIN FONDU D'UN CORPS SIMPLE

Soutenue le 13 mai 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	P. KERN	Président
	J. CABANE	Examinateurs
	F. DURAND	
	B. MUTAFTSCHIEV	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R. Scientifiques

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM. :	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique

MM. :	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
Mme :	S. TAXY	Géologie historique
M. :	F. TESSIER	Géologie générale
Mme :	M.L. FURNESTIN	Biologie animale
MM. :	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
Mme :	C. BLANCHARD	Mathématiques
MM. :	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
Mlle:	C. CLARION	Mécanique des fluides
MM. :	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. :	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
Mlle:	R. CHANDEBOIS	Biologie animale

M. :	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
Mme :	F. PECAUT	Mathématiques (Avignon)
M. :	J. HENNEQUIN	Electronique
Mlle:	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM. :	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANE	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
Mlle:	M. PICHENOT	Biologie végétale
MM. :	M. GILLET	Physique
	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. :	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
Mlle:	F. CATZIGRAS	Géologie
Mme :	M. SIRUGUE	Physique
MM. :	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale

MM. :	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
Mme :	S. DELACHE	Mathématiques
MM. :	C. FARDOUX	Chargé d'enseignement - Mathématiques
	B. MORIN	Chargé d'enseignement - Mathématiques
	B. BALLET	Chargé d'enseignement - Mathématiques (Avignon)

J'ai pu apprécier, au cours de ce travail,
la manière dont mon Maître, Monsieur
MUTAFTSCHIEV, a dirigé mes recherches.
Je le prie de trouver ici l'expression
de mes remerciements.

S O M M A I R E :

PREMIERE PARTIE - GENERALITES SUR LES CONNAISSANCES EN CROISSANCE CRISTALLINE

I - CROISSANCE CRISTALLINE - DEFINITION ET PARAMETRES

1°) Potentiel chimique..... Page 1
2°) Dépassement..... " 5
3°) Energie libre de surface..... " 7

II - CROISSANCE EN BAIN FONDU

1°) Généralités..... " 15
2°) Rugosité thermique des faces F..... " 18
3°) Rugosité de surface et énergie interfaciale..... " 23

III - STRUCTURE DE L'INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU..... " 26

IV - EXPERIENCES RELATIVES AU MECANISME DE CROISSANCE DANS LE SYSTEME CRISTAL BAIN FONDU

1°) Expériences relatives à la cinétique interfaciale..... " 32
2°) Discussion des résultats expérimentaux et position du problème. " 34

DEUXIEME PARTIE - ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA CRISTALLISATION DU CADMIUM EN BAIN FONDU

I - ETAT DE LA SURFACE DU CADMIUM EN ULTRA VIDE

1°) Etude par diffraction d'électrons lents..... " 37
2°) Décoration des faces de croissance du cadmium..... " 40

II - ENERGIE INTERFACIALE ET MECANISME DE CROISSANCE DU CADMIUM A PARTIR DU BAIN FONDU

1°) Expériences..... " 43

2°) Cristallisation par la base par la goutte de cadmium..... " 44
3°) Cristallisation à la surface de la goutte de cadmium..... " 44
4°) Détermination de la tension de surface du cadmium liquide..... " 46
5°) Croissance de la face {0001} du cadmium à partir du bain fondu.. " 46
6°) Angle de contact face {0001} - bain fondu..... " 47
7°) Energie interfaciale face {0001} - bain fondu..... " 47

III - CONCLUSION..... " 49

TROISIEME PARTIE - ETUDE PAR MODELE DE L'INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU D'UN CORPS SIMPLE

I - THEORIE DES LIQUIDES

1°) Modèles cellulaires..... " 52
2°) Théorie des trous..... " 55
3°) Modèle du tunnel..... " 57
4°) Résultats obtenus par le modèle cellulaire en général..... " 58
5°) Fonction de distribution radiale..... " 58
6°) Simulation d'un fluide à l'aide de méthodes de Monte-Carlo..... " 60
7°) Modèle géométrique de Bernal..... " 62

II - ETUDE DE L'INTERFACE CRISTAL-LIQUIDE A L'AIDE DU MODELE DE BERNAL

1°) Modèle de l'interface..... " 65
2°) Processus expérimental..... " 67
3°) Mesures..... " 68
4°) Définition des paramètres de calcul - Erreur..... " 69
5°) Interface {0001} - liquide..... " 72
6°) Rôle joué par un gradin monoatomique sur la face {0001}..... " 74
7°) Simulation de l'interface $\{11\bar{2}4\}$-bain fondu..... " 76
8°) Détermination de l'énergie d'adhésion..... " 77
9°) Détermination de l'énergie de lisière..... " 78
10°) Conclusions et perspectives de la simulation de l'interface..... " 80

QUATRIEME PARTIE - QUELQUES APPLICATIONS DU CONCEPT DE MOUILLAGE IMPARFAIT ENTRE UN CRISTAL ET SON BAIN FONDU.

I - CRISTALLISATION DE PETITES GOUTTELETTES..... " 84

1°) Nucléation sur un noyau étranger liquide..... " 85
2°) Cristallisation sur la surface de petites gouttelettes..... " 87

II - EFFETS CAPILLAIRES LORS DU TIRAGE D'UN CRISTAL A PARTIR DU BAIN FONDU PAR LA METHODE DE CZOCHRALSKI

1°) Principe de la méthode..... " 90
2°) Mécanismes de croissance possibles..... " 90
3°) Croissance latérale et dépassement capillaire..... " 92
4°) Morphologie et mouillage imparfait..... " 93
5°) Conclusion..... " 94

CONCLUSION..... " 96

BIBLIOGRAPHIE..... " 100

P R E M I E R E P A R T I E

GENERALITES SUR LES CONNAISSANCES EN CROISSANCE CRISTALLINE

I - CROISSANCE CRISTALLINE - DEFINITION ET PARAMETRES

La croissance cristalline est un cas particulier des phénomènes de transition entre les phases, caractérisé par un transfert de matière d'une phase (I) dans une autre (II) à travers une interface. D'habitude la phase accepteur de matière est considérée comme cristalline. Cependant, comme un certain nombre de caractéristiques sont symétriques selon que l'on inverse les indices des phases, on peut inclure également dans la croissance cristalline les phénomènes de sublimation de dissolution ou de fusion des cristaux.

La croissance a lieu quand l'équilibre entre les phases n'existe pas ou n'existe plus. La variation des valeurs de certains paramètres du système par rapport à l'équilibre constitue par conséquent une caractéristique importante de la croissance. D'autres paramètres de la croissance sont d'origine purement cinétique et n'ont aucun rapport avec l'équilibre. Dans ce qui suit nous allons discuter les particularités de tous ces paramètres.

1°) POTENTIEL CHIMIQUE

L'équilibre entre les grandes phases est entièrement défini par leur potentiel chimique. Celui-ci (noté μ_i) est égal à la dérivée de l'une des fonctions d'état du système par rapport à la masse (ou au nombre de molécules) de la phase i, les autres paramètres restant constants.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{\substack{S,V,n_j \\ j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{\substack{S,T,n_j \\ j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\substack{T,V,n_j \\ j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{\substack{T,P,n_j \\ j\neq i}} \qquad (1)$$

où U, H, F et G désignent respectivement l'énergie interne, l'enthalpie, l'énergie libre et l'enthalpie libre ; T, S, V, P sont respectivement la température, l'entropie, le volume et la pression ; n_i est le nombre de molécules grammes (ou de molécules) de la phase i et n_j celui des autres phases présentes. Pour les couples de paramètres d'état (équation (1)) constants, le produit $n(\mu_i - \mu_j)$ est égal au travail nécessaire pour transférer n molécules grammes (ou molécules) de la phase j dans la phase i : c'est le

travail chimique. Lorsqu'il est égal à zéro, on a l'équilibre entre les phases i et j. Ainsi

$$\mu_1 = \mu_2 = \ldots = \mu_i = \ldots = \mu_m$$

est la condition d'équilibre thermodynamique dans un système d'un composé chimique constitué de n différentes phases infinies. Dans le cas de plusieurs espèces chimiques, l'équilibre est défini par l'égalité des potentiels chimiques d'une espèce dans toutes les phases.

Dans notre exposé futur, nous nous limiterons pour simplifier, aux système d'un seul composé dont les molécules sont monoatomiques.

On peut calculer les potentiels chimiques au moyen des méthodes de la thermodynamique statistique. Leurs valeurs peuvent être obtenues en partant de l'énergie libre par exemple ;

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\substack{T,V,n_j \\ j\neq i}} = -\left(\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{k=1}^{m} kT \ln Q_k^{n_k}\right)_{\substack{T,V,n_j \\ j\neq i}}$$

où Q_k est la fonction de partition (par molécule) de la k-ième phase (l'indice k varie de 1 à m, i compris). Les fonctions de partition des différentes phases étant en général indépendantes, on peut écrire :

$$\mu_i = -\frac{d}{dn_i}\left(kT \ln Q_i^{n_i}\right) \qquad (2)$$

On peut distinguer deux types de phases : les phases aux états non localisés (gaz, liquides, solutions) dont chaque point du volume est également accessible pour les molécules, et les phases aux états localisés (cristaux).

Dans le cas de ces derniers, certains points de l'espace, comme les cols entre les noeuds du réseau sont tellement improbables qu'ils peuvent être négligés dans les calculs. Pour les phases à états non localisés, la fonction de partition totale est égale à :

$$Q_i^{n_i} = \frac{Q_{oi}^{n_i}}{n_i!} \qquad (3)$$

où Q_{oi}, appelée fonction de partition interne (par molécule), est définie par l'intégrale de phase sur tout le volume V du système

$$Q_{oi} = \frac{1}{h^3} \iiint_V \int_{-\infty}^{\infty} \iiint e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, dq_1 \ldots dp_3 \qquad (4)$$

résultant de la statistique de Boltzman supposant les molécules discernables.

Pour les cristaux infinis, la fonction de partition par molécule est égale à la fonction de partition interne

$$Q_c = Q_{oc} \qquad (5)$$

cette dernière étant calculée par l'intégrale de phase d'une seule molécule et sur le volume d'un seul état localisé : le volume moyen $\tilde{v}$ de vibration autour d'un noeud du réseau

$$Q_c = \iiint_{\tilde{v}} \int_{-\infty}^{\infty} \iiint e^{-\varepsilon/kT} \, dq_1 \ldots dp_3 \qquad (6)$$

On ne sait calculer les fonctions de partition interne seulement dans deux cas particuliers : celui du gaz parfait et celui du cristal parfait. Dans le premier cas l'intégration de (4) donne :

$$Q_{og} = \frac{(2\Pi mkT)^{3/2}}{h^3} V e^{-U_g/kT} \qquad (7)$$

où m est la masse de la molécule et U_g l'énergie potentielle (supposée égale à zéro d'habitude) d'une molécule isolée du gaz. Dans le deuxième cas, la relation (6), pour des températures toujours supérieures à la température de Debye ($kT \gg h\nu$, ν étant la fréquence maximale de vibration des molécules dans le réseau) nous donne :

$$Q_{oc} = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 e^{-U_c/kT} \qquad (8)$$

où U_c est l'énergie potentielle d'une molécule en position de repos dans un noeud du réseau. Les relations (7), (3) et (2) nous donnent pour potentiel chimique de la phase gazeuse :

$$\mu_g = - kT \ln \frac{(2\Pi mkT)^{3/2}}{h^3} + U_g + kT \ln \frac{n_g}{V}$$

$$\mu_g = - kT \ln \frac{(2\Pi mkT)^{3/2}}{h^3} + U_g - kT \ln v_g \qquad (9)$$

($v_g = V/n_g$ est le volume moyen d'une molécule dans le gaz).

De même, on obtient pour potentiel chimique du cristal :

$$\mu_c = -kT \ln \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 + U_c =$$

$$-kT \ln \frac{(2\Pi mkT)^{3/2}}{h^3} + U_c - kT \ln \left(\frac{kT}{2\Pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{\nu^3} \qquad (10)$$

La comparaison de (9) et (10) montre que les potentiels chimiques ont la même forme dans le gaz et dans le cristal :

$$\mu_p = \mu_o + U_p - kT \ln v_p$$

où $\mu_o = -kT \ln \frac{(2\Pi mkT)^{3/2}}{h^3}$, U_p est l'énergie potentielle de la molécule et v_p son volume dans la phase p. Dans le cas du cristal :

$$v_p = v_c = \left(\frac{kT}{2\Pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{\nu^3} \qquad (11)$$

est égal au volume moyen de vibration de la molécule autour d'un noeud du réseau. Il est clair que les difficultés, liées au calcul de la fonction de partition du potentiel chimique d'un liquide, proviennent des difficultés de la détermination du volume moyen dans cette phase. Nous reviendrons plus tard sur la façon dont ces problèmes ont été abordés par les différents auteurs.

2°) DEPASSEMENT

Nous avons vu que le passage de molécules d'une phase j dans une autre i est lié à la variation d'un travail chimique égal à $(\mu_i - \mu_j)$ par molécule. A l'équilibre, tous les autres paramètres d'état restant constants, ce travail est nul : $\mu_i = \mu_j$.

Si $\mu_j > \mu_i$, le système produit du travail, le processus se déroule spontanément jusqu'à ce que l'on ait l'égalité des potentiels chimiques. Dans le cas contraire, nous serons obligés de fournir du travail pour surmonter la différence des potentiels chimiques.

Il est clair que les potentiels chimiques ont la même signification dans les phénomènes concernant le transport de matière que les potentiels électriques dans les phénomènes de transport d'électricité. La différence $\Delta\mu = \mu_i - \mu_j$ représente, tout comme une tension électrique, la force motrice nécessaire au transfert de matière entre phases. Elle est en particulier la force motrice de la croissance cristalline. On l'appellera "dépassement" mais aussi ,bien qu'incorrectement ,"sursaturation".

Dans les différents systèmes, le dépassement s'exprime à l'aide de différents paramètres. Le potentiel chimique d'une grande phase s'écrit sous forme différentielle :

$$d\mu = - s dT + v dP$$

où s et v sont respectivement l'entropie et le volume par molécule. En intégrant entre un état d'équilibre $(\mu = \mu_o(T_o, P_o))$ et un état correspondant au dépassement, on a pour chacune des phases :

$$\mu = \mu_o + \int_{T_o}^{T} s dT + \int_{P_o}^{P} v dP \qquad (12)$$

Considérons la cristallisation en phase gazeuse et la cristallisation en bain fondu. Dans le premier cas on sursature la vapeur en augmentant la pression à température constante :

$$\mu_g = \mu_{og} + \int_{P_o}^{P} v_g dP$$

Si on considère la vapeur comme un gaz rare ($v = \frac{kT}{P}$)

$$\mu_g - \mu_{og} = kT \ln \frac{P}{P_o} \qquad (13)$$

De même pour le cristal :

$$\mu_c = \mu_{oc} + \int_{P_o}^{P} v_c dP \qquad (13')$$

où v_c est le volume d'une molécule dans le cristal. Etant donné qu'à l'équilibre $\mu_{og} = \mu_{oc}$ et que dans l'intervalle de pression considéré le volume v_c peut être considéré comme constant, on a à la suite de la soustraction de (13) et (13') :

$$\mu_g - \mu_c = \Delta\mu = \int_{P_o}^{P} v_g dP - \int_{P_o}^{P} v_c dP \simeq kT \ln \frac{P}{P_o} - v_c(P - P_o)$$

Si on néglige le deuxième terme comme étant très petit :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_o} \qquad (14)$$

Dans le système cristal-bain fondu, le dépassement est effectué par variation de température à pression constante. On obtient alors de (12), le liquide étant indicé par 1 :

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_c = -\int_{T_o}^{T} s_1 dT + \int_{T_o}^{T} s_c dT = -\int_{T_o}^{T} (s_1 - s_c)\, dT \qquad (15)$$

La différence des entropies par molécule reste pratiquement constante dans le petit intervalle de température de T à T_o et est égale à λ_f/T, λ_f étant l'enthalpie de fusion par molécule. L'intégration de (15) nous donne alors

$$\Delta\mu \simeq - \int_{T_o}^{T} \lambda_f \frac{dT}{T} = \lambda_f \ln \frac{T_o}{T} \simeq \lambda_f \frac{\Delta T}{T_o} \qquad (16)$$

avec $\Delta T = T_o - T$.

3°) ENERGIE LIBRE DE SURFACE

Dans la thermodynamique phénoménologique, l'énergie de surface est définie comme la variation d'une des fonctions d'état du système, résultant de la variation de l'aire d'une des interfaces séparant les phases, tous les autres paramètres restant constants. Si l'interface sépare les phases i et j, on aura :

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_{ij}}\right)_{S,V,n_i,A_{kl}} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_{ij}}\right)_{S,P,n_i,A_{kl}} = \left(\frac{\partial F}{\partial A_{ij}}\right)_{T,V,n_i,A_{kl}}$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial A_{ij}}\right)_{T,P,\ n_i,A_{kl}} \qquad (17)$$

Ici, en plus des fonctions et paramètres d'état mentionnés dans le paragraphe précédent les A_{kl} sont les aires de toutes les interfaces, la (i, j) -ième exclue.

D'après la définition de Guggenheim[1], l'énergie libre spécifique d'interface représente la variation de l'énergie libre de la phase superficielle résultant de l'augmentation de l'interface d'une unité. La phase superficielle est définie par la propriété suivante : chaque grandeur extensive B_s (fonction ou paramètre d'état) de cette phase représente une différence :

$$B_s = B - (B_{oi} + B_{oj})$$

où B est la valeur de cette grandeur pour l'ensemble des deux phases i et j en présence de l'interface et B_{oi} et B_{oj} sont les valeurs de cette même grandeur pour les phases i et j dans le cas où ces phases auraient les mêmes extensions et que l'interface n'existerait pas. Ainsi pour l'enthalpie

libre, on aurait :

$$G_s = G - G_{oi} + G_{oj} \qquad (18)$$

D'après les équations intégrées de l'enthalpie libre, on peut écrire formellement :

$$G = n_i \mu_i + n_j \mu_j + \sigma_{ij} A_{ij} \qquad (19)$$

où μ_i, μ_j et σ_{ij} sont les valeurs définies en (1) et (17) et n_i, n_j les nombres respectifs de molécules dans les phases i et j, la phase superficiel le inclue.

De même on a :

$$G_{oi} = n_{oi} \mu_i \text{ et } G_{oj} = n_{oj} \mu_j \qquad (20)$$

où n_{oi} et n_{oj} sont respectivement les nombres de molécules dans les phases i et j de mêmes extensions en l'absence d'interface.

On peut définir comme "densités superficielles de matière" du côté des phases i et j les quantités :

$$\Gamma_i = (n_i - n_{oi}) / A_{ij}$$
$$\Gamma_j = (n_j - n_{oj}) / A_{ij} \qquad (21)$$

En substituant (19), (20) et (21) dans (18), on obtient l'enthalpie libre de phase superficielle :

$$G_s = A_{ij} (\sigma_{ij} + \mu_i \Gamma_i + \mu_j \Gamma_j) \qquad (22)$$

et sa dérivée par rapport à A_{ij} :

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial A_{ij}}\right) = \gamma_{ij} = \sigma_{ij} + \mu_i \Gamma_i + \mu_j \Gamma_j \qquad (23)$$

A l'équilibre, $\mu_i = \mu_j = \mu$

$$\gamma_{ij} = \sigma_{ij} + \mu(\Gamma_i + \Gamma_j) \qquad (24)$$

La grandeur γ_{ij} est souvent appelée "énergie libre spécifique de surface" tandis que pour la grandeur σ_{ij} on a réservé la notion de "tension de surface"[2]. Elles sont quasiment identiques dans le cas des interfaces entre phases qui ne changent pas leur structure et concentration à l'interface comme les surfaces des liquides et les surfaces peu rugueuses des cristaux. Elles diffèrent considérablement pour les surfaces rugueuses des cristaux ainsi que dans le cas de l'interface cristal-bain fondu.

Quand l'interface sépare une phase condensée d'une phase diluée, par exemple un cristal d'un gaz, elle peut être considérée (en négligeant les restrictions concernant la variation de la quantité de matière à l'interface) comme une limite entre la matière et le vide. Il est alors possible de déterminer l'énergie de surface en calculant le travail nécessaire pour séparer le cristal en deux blocs suivant un plan[3]. Si ce travail est T, on aura :

$$\sigma \simeq \gamma = \frac{T}{2A} \qquad (25)$$

où A est l'aire de la surface de séparation. A l'échelle moléculaire, il suffit de calculer le travail entre les forces de cohésion entre une colonne de molécules, normale à l'interface, dont la base représente une maille élémentaire et la hauteur est infinie, avec le bloc infini du cristal correspondant situé de l'autre côté du plan de séparation (fig. 1).

Si ψ_{ij} est l'énergie potentielle d'intéraction entre les molécules i et j appartenant respectivement à la colonne et au cristal, et à la surface de la maille élémentaire, le travail dépensé pour une telle surface sera .

$$\sigma = -\frac{\sum_i \sum_j \psi_{ij}}{2a} \qquad (26)$$

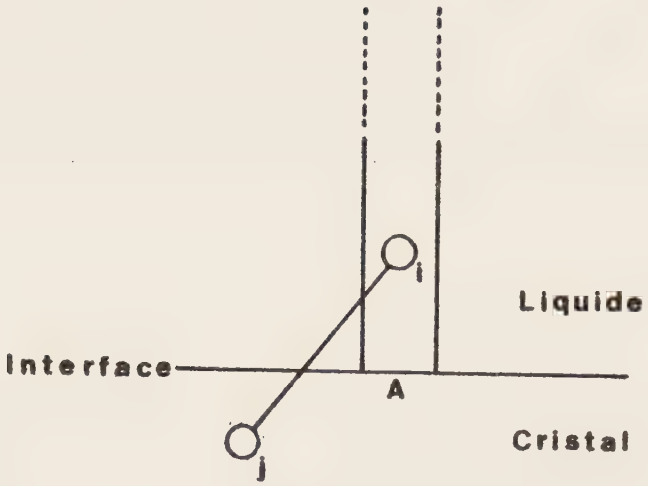


Figure 1

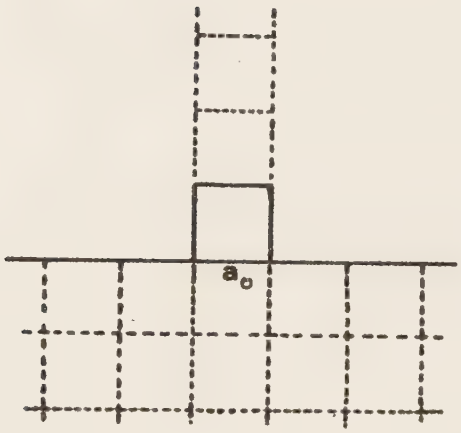


Figure 2-a

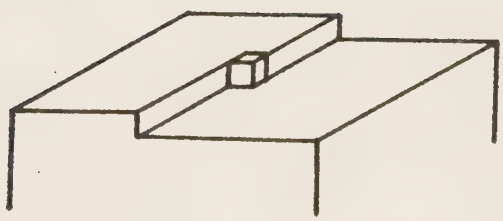
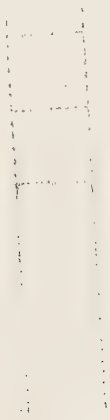


Figure 2-b



Les forces d'intéraction entre les molécules ayant un thès faible rayon d'action, la sommation (26) se fait en pratique sur une distance représentar quelques distances intératomiques du réseau. Si l'on suppose que les forces sont limitées aux premiers voisins seulement et que les molécules sont mono-atomiques, on a (fig. 2a) :

$$\sigma = \frac{\frac{m}{2}\psi}{2a_o} \qquad (27)$$

où ψ est le travail de séparation de deux premiers voisins, m/2 le nombre de premiers voisins que possède une molécule adsorbée sur la face en considération et a_o l'aire occupée par une molécule adsorbée.

Pour le même modèle avec premiers voisins, il existe une relation simple entre l'énergie libre de surface et l'enthalpie de sublimation. Cette dernière est égale, par molécule, à l'énergie de séparation d'une molécule d'une position de pas répétable (fig. 2b).

Si on appelle n le nombre de premiers voisins latéraux que possède une molécule situé au milieu du plan réticulaire dans un plan parallèle à celui-ci, le travail de séparation de la position de demi-cristal est :

$$\psi_o = \frac{m + n}{2}\psi \qquad (28)$$

Par combinaison de (27) et (28) on obtient :

$$\sigma = \frac{m}{m + n}\frac{\psi_o}{2a_o}$$

Parfois il est intéressant d'utiliser la grandeur "énergie libre molaire de surface" σ_M, égale à l'énergie libre de la surface occupée par une molécule gramme. Etant donné que $\sigma_M = N_A a_o \sigma$ (N_A étant le nombre d'Avogadro) et que $\lambda_s = N_A \psi_o$ (λ_s étant l'enthalpie molaire de sublimation), on a :

$$\sigma_M = \frac{m}{n + m}\frac{\lambda_s}{2} = \zeta\lambda_s \qquad ((29)$$

La valeur de la fraction varie d'une face à l'autre. Cependant, elle est toujours inférieure ou égale à 1/2 à la limite. Dans ce dernier cas, n = 0 et chaque molécule adsorbée est liée aussi bien qu'en position de demi-cristal. Ces types de faces cristallines (appelées faces K) peuvent croitre à des sursaturations infiniment petites, comme une surface liquide. Pour les mêmes raisons, pour une surface liquide, on peut admettre que $\zeta = 1/2$ bien que la condition n=0 n'ait pas de sens. En conséquence, pour les faces K des cristaux et pour des surfaces liquides :

$$\sigma_M = \lambda_s/2 \qquad (30)$$

Cette règle, trouvée d'abord empiriquement pour les liquides simples est connue sous le nom de règle de Stefan[4]. Son application aux cristaux avec $0 < \zeta < 1/2$ résulte de ce que l'énergie molaire de surface peut être exprimée comme une fraction de l'enthalpie d'évaporation (ou de sublimation) étant donné que les énergies intermoléculaires à l'origine de la tension de surface entre une phase condensée et le vide et que celles à l'origine de l'enthalpie de sublimation sont les mêmes.

Si l'interface sépare deux phases condensées i et j, l'énergie interfaciale est toujours égale au travail nécessaire pour créer une unité d'interface. La création d'interface peut être imaginée de la manière suivante : dans un système contenant deux phases, on crée indépendamment une unité de surface de chaque phase en dépensant les quantités de travail σ_i et σ_j. Ensuite on met en contact ces deux surfaces en gagnant le travail β_{ij}. Il en résulte une nouvelle interface d'une aire unité dont le travail de création est :

$$\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j - \beta_{ij} \qquad (31)$$

Cette équation, que nous devons à Dupré[5], montre que pour déterminer l'énergie interfaciale entre deux phases condensées, il ne suffit pas de connaitre les énergies de surface de chacune des phases. Il est d'une importance primordiale de connaitre également le travail β_{ij}, appelé "énergie d'adhésion" qui exprime la façon dont deux phases se rencontrent à la limite de séparation.

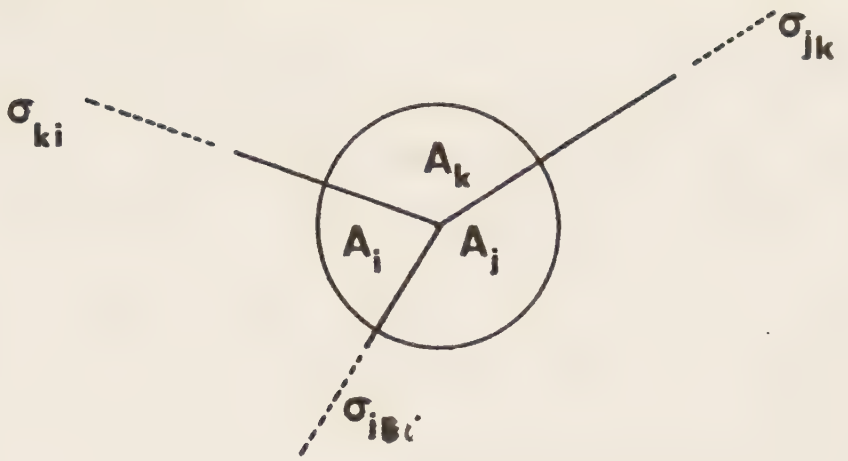


Figure 3-a

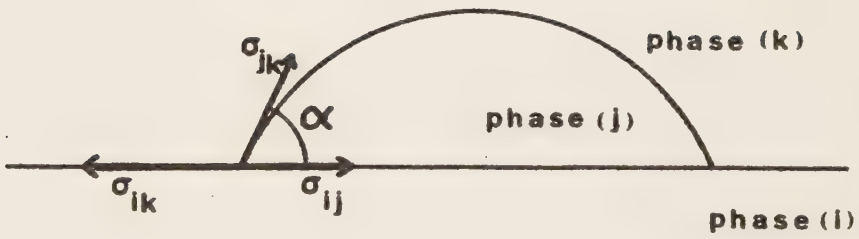


Figure 3-b

Si trois phases, indicées par i, j et k, dont deux au moins sont condensées, coexistent de manière à présenter une frontière unidimensionnelle commune (à l'intersection des trois interfaces), la configuration d'équilibre, dans un plan perpendiculaire à cette ligne au voisinage de celle-ci, est définie par

$$\frac{\sigma_{ij}}{\sin A_k} = \frac{\sigma_{jk}}{\sin A_i} = \frac{\sigma_{ki}}{\sin A_j} \qquad (32)$$

Les $\sigma_{ij}.....\sigma_{ki}$ représentent les énergies interfaciales et les $A_i.....A_k$ sont les angles dièdres compris entre les phases i,j,k le long de leur ligne de jonction. L'équation (32) peut être obtenue aussi bien par le bilan énergétique des énergies de surface par l'équilibre des faces, dont les vecteurs rerpésentatifs (i,j), (j,k), (k,i) sont contenus dans un plan perpendiculaire à la ligne de jonction des trois phases (fig. 3a).

Si l'une des phases est rigide, i par exemple, les vecteurs (i,j) et (i,k) au point de jonction, sont alignés. Dans ce cas l'équilibre des forces que l'on vient de définir est évidemment donné par (fig. 3b) :

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ij} + \sigma_{jk} \cos \alpha \qquad (33)$$

Cette équation proposée initialement par Young[6] [7] exprime un équilibre superficiel forcé du fait de la rigidité de la phase i.

Si la phase j est liquide, on appelle l'angle α "angle de mouillage" de la phase i par la phase j.

Bien qu'il s'agisse d'une propriété à double sens, on parle d'habitude du mouillage de la phase la plus rigide par la moins rigide : le cristal est mouillé par le liquide et non l'inverse. L'équation (33) combinée avec (31) donne :

$$\beta_{ij} = \sigma_{jk} (1 + \cos \alpha) \qquad (34)$$

β_{ij} peut prendre toutes les valeurs allant de 0 (pas de forces entre les phases i et j) à $2\sigma_{jk}$ (mouillage parfait, les forces d'adhésion sont égales aux forces de cohésion dans la phase j.

En fait β_{ij} peut être supérieur à $2\sigma_{jk}$ (mouillage plus que parfait). Dans ce cas :

$$\sigma_{ij} + \sigma_{jk} < \sigma_{ij}$$

et la phase i se trouve séparée de la phase k par une couche de la phase j.
pour des phases de la même espèce chimique
A priori,/il y a peu de raisons pour que l'énergie d'adhésion β_{ij} soit également supérieure à $2\sigma_{ik}$. En effet, si la phase k est considérée comme gazeuse, les énergies spécifiques interfaciales σ_{ik} et σ_{jk} sont approximativement égales aux énergies spécifiques de surface phases condensées-vide σ_i et σ_j définies par la méthode de Born et Stern. Mais $2\sigma_i$ et $2\sigma_j$ sont exactement égales aux énergies de cohésion dans les phases considérées
Les conditions :

$$\beta_{ij} > \sigma_i \qquad \text{et} \qquad \beta_{ij} > \sigma_j$$

signifieraient que les forces d'intéraction entre les molécules, de la même espèce dans le cas considéré, seraient à l'interface supérieures aux forces d'intéraction de ces mêmes molécules à l'intérieur de chacune des phases.

De toute façon, et même pour des phases à espèces chimiques différentes, l'énergie d'adhésion β_{ij} ne peut jamais être supérieure à la somme $(\sigma_i + \sigma_j)$ car, à ce moment là, selon (31), l'énergie interfaciale serait négative.

Un problème souvent discuté dans la littérature[8,9,10] concerne l'application de la règle de Stefan au cas de l'interface cristal-bain fondu. Comme nous l'avons vu, selon cette règle, l'énergie libre molaire de surface entre une phase condensée et le vide peut être représentée approximativement comme une fraction de l'enthalpie molaire d'évaporation (équation (29)). En supposant que cette fraction soit la même pour la face cristalline, dont on veut déterminer l'énergie interfaciale avec le bain fondu, que pour le liquide on peut écrire pour l'énergie molaire de surface σ_{CM} de cette face :

$$\sigma_{CM} = \zeta)_s \qquad (35)$$

où λ_S est l'enthalpie de sublimation. Pour l'énergie molaire de surface d liquide, on aura

$$\sigma_{lM} = \zeta\lambda_e \qquad (35')$$

où λ_e est l'enthalpie d'évaporation. En substituant (35) et (35') en (31) on obtient :

$$\sigma_{clM} = (\lambda_s + \lambda_e) - \beta_{clM} \qquad (36)$$

où σ_{clM} et β_{clM} sont respectivement les énergies interfaciale molaire et d'adhésion molaire. Une simplification de cette relation n'est possible seulement que dans le cas d'un mouillage parfait :

$$\beta_{clM} = 2\sigma_{lM} = 2\zeta\lambda_e$$

On a alors :

$$\sigma_{clM} = \zeta(\lambda_s - \lambda_e) \simeq \zeta\lambda_f \qquad (37)$$

étant donné que l'enthalpie de fusion λ_f est approximativement égale à la différence entre les enthalpies de sublimation et d'évaporation. Il en résulte donc, qu'uniquement dans le cas bien particulier du mouillage p fait ($\beta = 2\sigma_l$) d'une face K (ζ=1/2, voir page 11) la règle de Stefan est vérifiée dans le sens que l'énergie libre molaire de l'interface représen une fraction ($\simeq$ 1/2) de l'enthalpie de fusion. Dans tous les autres cas, elle s'avère inapplicable du fait qu'elle relie l'énergie interfaciale à propriété volumique, qu'est l'enthalpie de fusion, en ignorant une propriété très importante d'ordre purement superficiel que représente l'éner d'adhésion.

II - CROISSANCE EN BAIN FONDU

1°) GENERALITES

Nous n'avons pas l'intention de passer en revue toutes les théories existantes sur la croissance cristalline en général ou en bain fondu. Nous nous limiterons à considérer les deux mécanismes principaux de croissance, les paramètres qui les caractérisent ainsi que le rôle de l'énergie interfaciale pour que l'un ou l'autre soit prépondérant.

Le schéma général des étapes possibles dans la croissance est présenté (figure 4.a). L'état A représente la phase mère homogène et sursaturée loin de l'interface du cristal. Le premier processus (a) résulte d'une diffusion libre ou forcée (par agitation, convection...). Le deuxième processus (b) a le caractère d'une réaction binaire entre les molécules de la phase mère au voisinnage de l'interface et à l'interface elle-même. L'adsorption peut être activée ou non activée. Dans le premier cas, sa vitesse peut être considérablement réduite. Les molécules de la couche adsorbée C n'appartiennent pas encore au cristal. Elles sont en équilibre avec la phase mère au voisinage de l'interface grâce à leur entropie de configuration importante, bien que leur énergie potentielle soit nettement inférieure à celle d'une molécule incorporée dans le réseau. Un cas particulier de ce stade est représenté par les molécules adsorbées sur une face K (définie page 11 comme ayant $\zeta = 1/2$). Le potentiel chimique d'une telle molécule étant égal au potentiel du cristal infini, la croissance s'achève avec l'adsorption. Il est clair que de telles faces doivent croitre plus vite que les autres et disparaitre rapidement de la forme de croissance.

La migration superficielle des molécules adsorbées mène à des choce entre elles ou avec des arêtes exposées si elles existent. A ce stade on aboutit à deux cas distincts : celui des cristaux parfaits et celui des cristaux imparfaits. Les cristaux imparfaits sont caractérisés par un nombre toujours suffisant d'arêtes exposées, dues à la présence de dislocations vis ou coin, de joints de grain, d'impuretés etc... La réaction des molécules adsorbées avec une arête a également le caractère d'une réaction binaire. Par contre, si le cristal est parfait, l'association d'un petit nombre de molécules sur

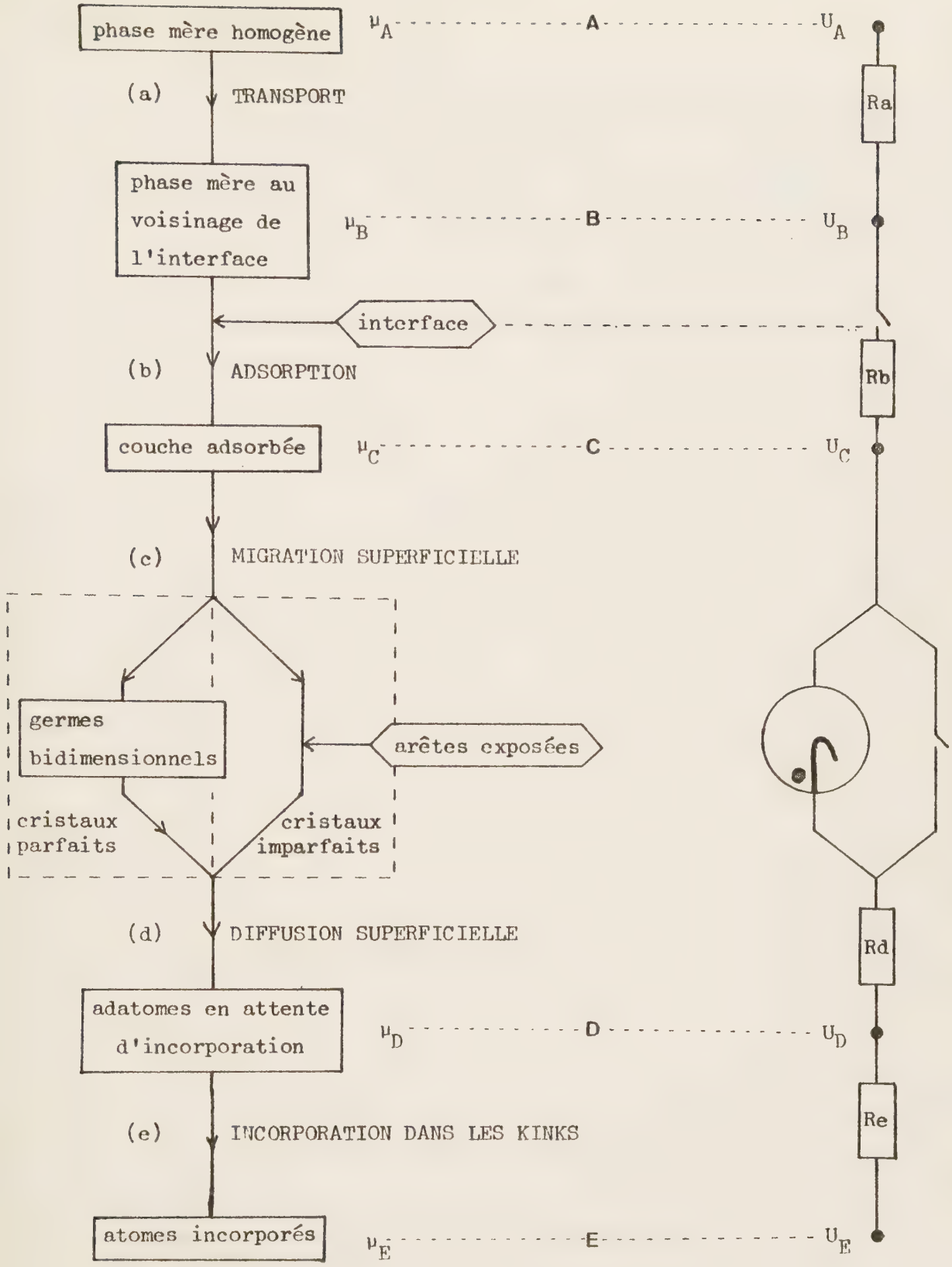


Figure 4-A

Figure 4-B

la surface mène à des édifices instables jusqu'à une certaine taille. Ce dernier point est clair, vu le fait qu'une molécule faisant partie d'un petit îlot n'a pas encore l'énergie potentielle d'une molécule du cristal infini, tandis qu'elle a perdu une grande partie de son entropie de configuration par rapport à une molécule dans la couche adsorbée.

La formation d'un îlot d'une certaine taille nécessite le franchissement d'une barrière énergétique de germination bidimensionnelle. Le processus se déroule suivant une cinétique de réactions binaires en chaîne[11] [12].

Enfin la croissance est achevée par l'incorporation de molécules dans les "kinks" (sites préférentiels, situés dans une arête pour lesquels la molécule possède un potentiel chimique égal à celui du cristal infini). L'incorporation dans ces kinks peut être également activée c'est à dire ralentie.

La cinétique globale de la croissance dépend des cinétiques de toutes les étapes détaillées dans le schéma de la figure (4 a). Cependant, si une ou plusieurs étapes sont très rapides, la cinétique sera déterminée par la ou les plus lentes de ces étapes, tout comme dans une analogie électrique (les différents processus étant représentés ici par des impédances fig (4 b)) où un jeu d'interrupteurs et de résistances variables détermineront une intensit de courant électrique. A chaque état intermédiaire (A, B, C...) correspond un potentiel chimique identifié dans l'analogie à un potentiel électrique. Si le transport (a) est très rapide (on établit un court-circuit) aux bornes de Ra, le potentiel chimique par molécule de la phase mère au voisinage de l'interface devient égal à celui du milieu homogène ($\mu_A = \mu_B$). Si en plus, l'adsorption n'est pas activée (Rb en court-circuit) les molécules dela couch d'adsorption se trouvent à tout moment en équilibre avec la phase mère ($\mu_A = \mu_B = \mu_C$).

Cette condition définit une cinétique de croissance désignée comme "cinétique interfaciale". Indépendemment de la prépondérance d'une des autres étapes suivantes (c), (d), (e), il en résulte toujours une face plane à l'échelle microscopique ou macroscopique, l'incorporation des molécules ayant lieu toujours dans les kinks des arêtes exposées.

La présence d'arêtes exposées, tout comme celle de l'interface peut être assimilée dans l'analogie électrique à un interrupteur. Par contre, il est difficile de simuler la germination bidimensionnelle d'une façon simple. Une bonne représentation peut être donnée par un tube à décharge. Celui-ci présente une résistance infinie si la tension n'atteint pas un seuil

(correspondant à la sursaturation critique de germination). Cependant, la décharge une fois démarrée, la résistance du tube devient négligeable et la différence de potentiel à ses bornes est nulle. Ceci correspond bien au fait que le potentiel chimique, par molécule, du germe critique reste égal au potentiel chimique d'une molécule dans la couche adsorbée (μ_C) vu le caractère aléatoire des phénomènes de migration et de germination superficielles.
Par contre, la diffusion superficielle, dirigée, vers les arêtes exposées de toute sortes est à l'origine d'une différence de potentiel chimique des molécules en attente d'incorporation dans un kink (μ_D). Enfin, ce dernier potentiel est supérieur au potentiel chimique du cristal (μ_E) seulement dans le cas où une difficulté surgit au niveau d'un kink.
La croissance globale d'un cristal ou d'une de ses faces dépend évidemment du nombre (par unité de surface) de ses arêtes exposées ou des germes bidimensionnels. Le schéma électrique ne pouvant pas tenir compte de ces paramètres, le courant total représente le flux de matière à travers une unité de longueur d'un gradin de croissance.

Il est clair qu'une face K ne peut jamais croitre par une cinétique interfaciale, étant donné que chaque molécule, ayant surmonté les barrières énergétiques éventuelles de diffusion volumique ou adsorption activée, est automatiquement incorporée dans le cristal. Si de telles barrières n'existent pas, la croissance des faces K est infiniment rapide.
Les faces S (stepped faces) occupent une situation intermédiaires entre les faces K et F (flat faces). Normalement elles doivent conserver leur profil de croissance déterminé par la cinétique interfaciale, comme pour le cas des spirales de croissance, Leur dégénérescence, souvent observée, est due d'habitude à des facteurs extérieurs (impuretés).

Des considérations ci-dessus, il apparait que les mécanismes de croissance cristalline peuvent être de deux types principaux :

a) Croissance déterminée par la cinétique interfaciale.
Elle affecte les faces initialement planes et qui restent planes au cours de la croissance. Indépendemment de la prépondérance d'un tel ou autre mécanisme précis (germination bidimensionnelle, diffusion superficielle...), elle se manifeste par un transport de matière parallèlement à l'interface et donne lieu à un avancement de couches bidimensionnelles successives dans le même plan. On appellera ce mécanisme "croissance latérale".

b) Croissance déterminée par des phénomènes de transport.
D'une façon générale, elle affecte les faces K. Le processus s'achève dans ce cas au stade de l'adsorption de molécules sur l'interface ce/ qui équivaut à leur incorporation dans le cristal. Aucune formation de couches bidimensionnelles successives n'étant nécessaire dans ce cas, le profil de la surface n'est pas déterminé par des paramètres intrinsèques au cristal et n'est pas conservé d'habitude au cours de la croissance. On appellera ce mécanisme "croissance continue".

Théoriquement un cristal est toujours limité par des faces de tous types (F, S et K). On pourrait donc s'attendre à ce que chaque cristal puisse présenter au moins à un certain stade de sa croissance deux types de mécanisme comme ceux ci. Il est cependant connu[14] que , sous certaines conditions et surtout en bain fondu, les cristaux peuvent croitre sans présenter à aucun moment de faces planes. On peut en conclure que la croissance de toutes les faces, dans ce cas, est du type continue, c'est à dire que toutes les faces sont du type K. Il s'agit donc de chercher les conditions pour lesquelles une face F (ou S) peut se comporter comme une face K.

2°) RUGOSITE THERMIQUE DES FACES F

Le problème du comportement des différentes faces d'un cristal à l'équilibre et lors de la croissance a été traité à l'échelle moléculaire pour la première fois par Kossel[15] et Stranski[16]. Ces deux auteurs considèrent tous les sites possibles d'attachement d'une molécule sur la surface et arrivent à distinguer les faces appartenant à la forme d'équilibre, définie longtemps à l'avance par voie thermodynamique dans les travaux de Gibbs[17], Curie[18] et Wulff[19]. En considérant la dégénérescence des faces de non

équilibre du NaCl, Stranski suppose déjà la possibilité de sauts des molécules (ou ions) dans des positions où leur énergie potentielle est plus élevée, et qui sont à l'origine de la rugosité de surface. Cette idée à été cependant plus ou moins abandonnée au profit des travaux sur la forme d'équilibre des petits cristaux et sur le comportement des faces d'équilibre à la sursaturation.

Stranski et Kaischew[20] [21] montrent que l'équilibre d'un petit cristal est entièrement défini par le "travail moyen de séparation" qui remplace, dans l'équation de la tension de vapeur, l'enthalpie de sublimation du cristal infini.

En faisant ceci, ces auteurs se placent automatiquement au zéro absolu, température à laquelle les termes enthalpiques (de vibration,de configuration) deviennent nuls.C 'est ainsi que durant les années 30 les idées sur l'équilibre et la croissance des faces (F) ont été développées dans le sens des énergies de séparation. Juste dans quelques travaux [22] [23] [24] il a été fait état du caractère statistique de l'équilibre et de l'existence d'une rugosité de surface aux températures plus élevées que le zéro absolu. Ce n'est qu'en 1949 que ce dernier point a été mis à jour par Burton et Cabrera[25] et plus tard par Burton, Cabrera et Frank[13]. Le calcul détaillé ayant montré que la rugosité d'une surface plane (dans le système cristal-vapeur) est négligeable, Burton, Cabrera et Frank se sont penchés sur la rugosité des arêtes exposées d'où a résulté la théorie de la croissance par dislocation des cristaux imparfaits. Un calcul plus simple de la rugosité de surface fait par Mullins[26], utilise le modèle de Bragg-Williams[27] et montre que ce dernier est une bonne approximation, surtout pour des rugosités pas trop élevées.

En même temps que Mullins, Jackson[28] pose la question de la variation de l'énergie libre lors du recouvrement de la surface d'une face F par une monocouche de molécules par simple adsorption (sans formation de germes bidimensionnels) à la saturation et avec un modèle à premiers voisins. Cette variation, rapportée à un site d'adsorption est :

$$\Delta f = \frac{n\psi}{2}\,\theta(1-\theta) + kT\left[\theta\ln\theta+(1-\theta)\ln(1-\theta)\right] \qquad (38)$$

où θ est le degré de recouvrement de la surface par des atomes adsorbés, ψ ayant les mêmes significations que dans l'équation (28).

L'énergie ψ étant liée à l'enthalpie de sublimation λ_s (voir par exemple l'équation (28) et la suite), on peut introduire cette grandeur dans l'équation (38) :

$$\frac{\Delta f}{kT} = \frac{\lambda_s}{RT} \frac{n}{n+m} \theta(1-\theta) + \theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta) \qquad (38')$$

R étant la constante des gaz.
La dépendance de $\Delta f/kT$ avec θ est montrée par la figure 5 empruntée à Jackson
On s'aperçoit que pour des valeurs :

$$\alpha = \frac{\lambda_s}{kT} \frac{n}{n+m} < 2 \text{ c'est à dire } \frac{n\psi}{kT} < 4 \quad ,$$

le remplissage de la surface par des molécules adsorbées se déroule spontanément sans franchissement de barrière énergétique. En termes de rugosité, le modèle de Jackson est un modèle à un niveau, étant donné qu'il considère uniquement l'existence d'atomes adsorbés sur la surface et pas de lacunes. La disparition du maximum de l'énergie libre sur les courbes de la figure 5 montre que la rugosité de la surface est devenue tellement grande (le degré de recouvrement d'adatomes proche de 1/2) que la face F s'est transformée en face K. Sa croissance peut donc se faire par un mécanisme continu.

La condition : $\frac{\lambda_s}{kT} \frac{n}{n+m} < 2$

ne peut être réalisée dans le cas cristal-vapeur qu'à des températures proches du point de fusion, vu les valeurs importantes de la chaleur de sublimation. De toute façon, dans ces cas là, il n'existe pas de preuves expérimentales d'un mécanisme continu.
Jackson a ensuite appliqué ce modèle au système cristal-bain fondu. Pour celà il suffit de remplacer tout simplement, dans l'équation (38') l'enthalpie de sublimation λ_s par l'enthalpie de fusion λ_f. Vu la faible valeur de cette dernière et la valeur de la température T (égale à la température de fusion), il obtient un résultat important selon lequel toutes les faces des métaux et

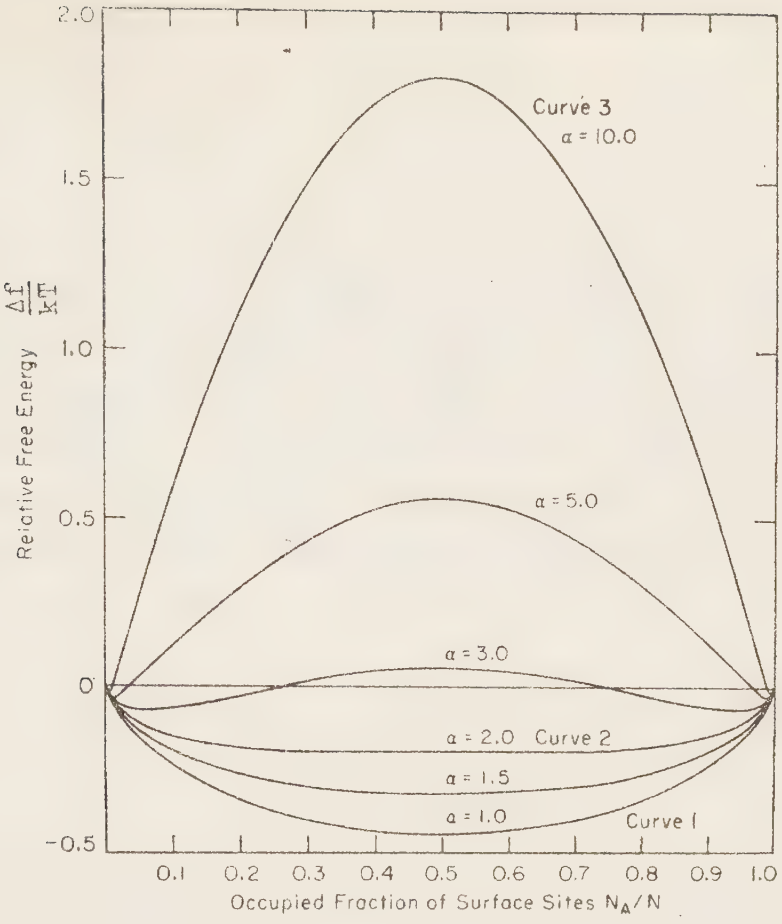


Figure 5 (Reproduit de (28))

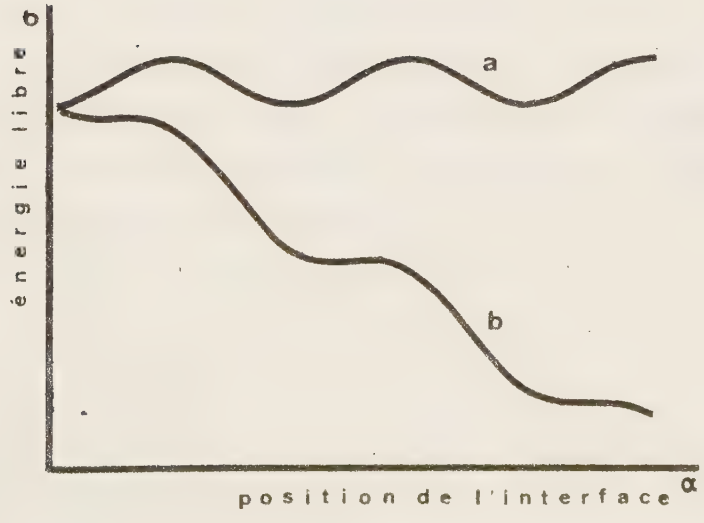


Figure 6

d'une série de cristaux non métalliques, en équilibre avec leur bain fondu, sont du type K et la croissance ne peut être que continue.
Les calculs de rugosité de surface ont été repris plus tard par Mutaftschiev [29] et Temkin [30] pour des modèles à 2 et n niveaux respectivement.
Mutaftschiev, en obtenant toujours par la méthode de Bragg-William les isothermes des adatomes (θ+) et des lacunes (θ-) en fonction non seulement de la température mais également de la sursaturation Δμ, obtient à la place de l'équation (38) :

$$\Delta f = \frac{n\psi}{2}\left[\theta_+(1-\theta_-) + \theta_-(1-\theta_+)\right] + kT\left[\theta_+\ln\theta_+ + \theta_-\ln\theta_-\right.$$

$$\left.+(1-\theta_+-\theta_-)\ln(1-\theta_+-\theta_-)\right] - (\theta_+-\theta_-)\Delta\mu \qquad (39)$$

Pour la disparition du maximum de Δf avec la température, Mutaftschiev obtient la même condition que Jackson ($n\psi<4kT$), mais en ce qui concerne la disparition de ce maximum avec la sursaturation, il donne la condition

$$\Delta\mu \simeq \frac{n\psi}{2}\left(1-\frac{4kT}{n\psi}\right)^{1/2} + kT\ln\frac{1-(1-4kT/n\psi)^{1/2}}{1+(1-4kT/n\psi)^{1/2}} \qquad (40)$$

L'équation (40) rejoint le résultat, proposé par Cahn [31], sur la disparition du mécanisme latéral, à la suite de considérations très différentes. Ce dernier auteur considère le bain fondu comme un prolongement du réseau cristallin et admet que l'énergie libre du système est une fonction périodique de la distance normale à l'interface possédant des minimums aux noeuds du réseau et des maximum entre deux noeuds.
Il pose l'énergie libre (figure 6 courbe a) :

$$\sigma(\alpha) = \left(1+g(\alpha)\right)\sigma_o \qquad (41)$$

où σ_o est l'énergie d'interface (quand l'interface est située dans les noeuds) et $g(\alpha)$ est de la forme

$$g(\alpha) = A\left(1-\cos\frac{2\pi\alpha}{a}\right),$$

a étant le paramètre du réseau.

Lorsqu'on applique une surfusion, on soustrait un travail chimique au travail superficiel. Ce travail chimique dépend linéairement du nombre d'atomes transportés à travers l'interface (c'est à dire de la distance α). Le résultat de cette opération est donné par la figure (6 b). L'énergie libre peut alors ne plus posséder de maximum si la pente maximale de la fonction périodique devient égale ou inférieure à la pente de la droite proportionnelle à Δμ. On obtient alors :

$$\Delta\mu = \Pi\sigma_0 \, g_{max} \, \frac{V_c}{a} \qquad (42)$$

où V_c désigne le volume d'une molécule dans le réseau.

L'équation (39) est similaire à l'équation (38) de Jackson à laquelle a soustrait le terme linéaire $(\theta_+ - \theta_-)\Delta\mu$. Ainsi la courbe 2 de la figure 7 est équivalente à une période de la figure 6 b. Dans le cas où la croissance se fait en phase vapeur, les équations (27) (40) et (42) nous donnent :

$$g_{max} = \frac{2n}{n+m} \left(1 - \frac{4kT}{n\psi}\right)^{1/2} + kT \ln \frac{1-(1-4kT/n\psi)^{1/2}}{1+(1-4kT/n\psi)^{1/2}}$$

L'équation (40) contient également la condition de Stranski et Kaischew[21] de la disparition de la germination bidimensionnelle sur une face F avec la sursaturation. Selon ces auteurs, une face F d'un cristal parfait n'a plus besoin de croitre par germination bidimensionnelle si le travail de séparation de toute molécule adsorbée ϕ_a est égale ou supérieure à l'énergie moyenne de séparation $\bar{\phi}$. Pour la molécule ~~adsolue~~ *adsorbée*

$$\phi_a = \frac{m}{2}\psi$$

et $$\bar{\phi} = \phi_0 - \Delta\mu = \frac{m+n}{2}\psi - \Delta\mu$$

On obtient alors :

$$\Delta\mu > \frac{n\psi}{2} \qquad (43)$$

Il est clair que la sursaturation selon (40) est toujours inférieure à celle obtenue par (43). En effet, Stranski et Kaischew ne se sont intéressés aux phénomènes qu'à de très basses températures ignorant l'effet stabilisateur de la couche adsorbée sur le comportement d'une molécule isolée. Cahn et Mutaftschiev montrent qu'une face F peut changer de morphologie non seulement sous l'effet de la température, mais également sous l'effet de la sursaturation, fait qui a été souvent démenti par Jackson[14].

3°) RUGOSITE DE SURFACE ET ENERGIE INTERFACIALE

Les traitements statistiques moléculaires de Jackson et Mutaftschiev exposés dans le paragraphe précédent, concernant le système cristal-vapeur, relient la rugosité de la surface à l'énergie de liaison entre les molécules du cristal.
Cette énergie peut être identifiée, soit à une enthalpie de sublimation (Jackson), soit à une énergie de surface (Mutaftschiev). Dans le dernier cas, on rejoint les résultats de Cahn qui introduit, à priori, l'énergie interfaciale dans une fonction périodique arbitraire exprimant la variation de l'énergie libre du système.
Si le choix de l'enthalpie de sublimation ou de l'energie libre de surface est sans importance pour le système cristal vapeur (règle de Stefan), il n'en est pas de même pour les autres sytèmes, notamment le cas cristal - bain fondu. Comme nous l'avons vu (page 20), Jackson se contente de remplacer dans l'équation (38') l'enthalpie de sublimation par l'enthalpie de fusion. Mutaftschiev[29] et Temkin[30] reprennent les choses du début et essayent de trouver un modèle de l'interface cristal-bain fondu. Ne connaissant pas la structure de cette dernière, ilssupposent que le liquide représente un prolongement isomorphe du réseau cristallin. Ils introduisent cependant des énergies de liaison différentes entre deux premiers voisins dans le cristal (ψ_c) dans le liquide (ψ_l) et à l'interface entre une molécule "liquide" et une autre"solide " (ψ_{cl}).
Le calcul à deux niveaux de Mutaftschiev[29] conduit à une équation identique à (39), cependant qu'à la place de l'énergie de liaison ψ entre deux premiers voisins du cristal intervient la grandeur

$$\Delta\psi = \psi_c + \psi_l - 2\psi_{cl} \qquad (44)$$

Le calcul à n niveaux de Temkin donne des résultats plus compliqués, mais le seul paramètre qui intervient est identique à $\Delta\psi$. La relation (44) n'est autre que la transposition de l'équation de Dupré (31) à l'échelle atomique. La grandeur $\Delta\psi$ représente exactement le double de l'énergie interfaciale rapportée à la surface d'une molécule.
Le traitement phénoménologique de Cahn se trouve confirmé par les résultats de ces calculs, à savoir que la rugosité dépend uniquement de l'énergie libre interfaciale.
Par contre, le fait de rapporter la rugosité à l'enthalpie de fusion est aussi faux que de transposer la règle de Stefan au système cristal-bain fondu et ceci pour les mêmes raisons :

l'énergie interfaciale, comme tous les phénomènes ayant lieu à l'interface, ne peut pas dépendre d'une propriété volumique des deux phases (qu'est l'enthalpie de fusion) qui ne tient pas compte de la façon dont les deux phases se rencontrent à l'interface.

Comme on l'a vu (page 14) la règle de Stefan peut être vérifiée dans le système cristal-bain fondu seulement dans le cas particulier du mouillage parfait ($\psi_l = \psi_{cl}$). C'est ce cas qui a été choisi par Temkin pour l'évaluation numérique des résultats de son traitement, d'où son accord apparent avec Jackson.
Cependant, Temkin souligne que le mouillage parfait n'a été retenu qu'à titre d'exemple vu la méconnaissance totale des vraies valeurs de l'énergie interfaciale dans un cas réel.
Les critiques qui peuvent être soulevées contre le modèle d'interface de Temkin et Mutaftschiev ainsi que contre l'application de la méthode de Bragg-Williams n'affectent en rien le rôle déterminant de l'énergie interfaciale dans la rugosité de surface. Ce rôle a été recemment confirmé par des travaux de simulation sur ordinateur de la rugosité et de la croissance en bain fondu par Gilmer et Bennema[32]. Ces auteurs montrent que la seule variation de l'énergie d'adhésion (ou de ψ_{cl} dans l'équation(44)), l'enthalpie restant constante, provoque un changement sensible de la rugosité. Il faut remarquer que cette étude, bien qu'écartant les limitations imposées par la méthode de Bragg-Williams, utilise le même modèle simplifié de l'interface solide liquide que Temkin et Mutaftschiev.

En conclusion,si l'onconsidère que la rugosité de l'interface et les phénomènes liés (comme le changement de mécanisme de croissance) sont déterminés par la valeur de l'énergie interfaciale et non par l'enthalpie de fusion, la connaissance de cette grandeur, qui dépend essentiellement de la structure de l'interface, est d'autant plus importante.

III - STRUCTURE DE L'INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU

Avant de commencer cette brève revue des travaux ayant plus ou moins fait appel à la structure de l'interface cristal-bain fondu, il faut préciser que les connaissances actuelles sur ce point sont pratiquement nulles. Tous les modèles proposés et utilisés afin d'expliquer des phénomènes comme la fusion, la croissance ou la mouillabilité des faces cristallines ne reposent sur aucun fait expérimental et ont un caractère purement spéculatif.

Le premier à parler de l'importance de l'interface cristal-bain fondu dans le processus de la fusion, fut Tammann[78]. En s'opposant à la théorie explosive de la fusion de Lindemann[83] qui régnait à cette époque, Tammann a fait l'hypothèse que le cristal fond au contact de son propre bain fondu comme s'il se dissoud dans un solvant.

La théorie de Tammann a apporté un élément positif dans la mesure où elle prévoit l'équilibre entre les deux phases liquide et solide au point de fusion, ce dont la théorie de Lindemann était incapable de faire. Cependant, l'idée de la dissolution du cristal dans son propre bain fondu a plutôt retardé le développement des connaissances sur la fusion et sur la structure de l'interface. L'anàlogie entre un bain fondu et un solvant implique un très bon mouillage entre les deux phases, afin que les molécules du solvant arriven à "arracher" les molécules de la surface du cristal. En plus, pour que la dissolution du cristal dans le bain fondu puisse se faire sans obstacles au point de fusion, il faudrait que la phase liquide existe déjà sur la surface du cristal à des températures inférieures au point de fusion. Comme nous le verrons par la suite (page 88), cette dernière conclusion suppose un très bon mouillage du cristal par le bain fondu. Or la fusion, à l'opposé de la dissolution, étant un phénomène de création d'une nouvelle phase liquide, est nécessairement liée à des phénomènes de nucléation auxquels la théorie de Tammann ne fait pas allusion.

Volmer et Schmidt[82] ont été les premiers à contester la validité de l'hypothèse de Tammann. En partant des idées générales concernant la transformation des phases, ces auteurs admettent la nécessité de formation de germes liquides sur la surface du cristal chauffé au dessus du point de fusion. Le

mouillage de toutes les faces cristallines par le bain n'étant pas obligatoirement parfait, les germes peuvent être, soit tridimensionnels en forme de lentille, soit bidimensionnels.

Les expériences de Volmer et Schmidt, portant sur le gallium sous vide, montrent que si on chauffe une face plane du type F, dépourvue de défauts visibles, de manière à ce que le milieu de la face soit à la température la plus élevée, on arrive à obtenir des surchauffes de quelques dixièmes de degrés avant qu'apparaisse un îlot liquide sous forme de lentille. Les auteurs estiment l'angle de contact que forme la lentille avec la face plane solide à quelques 25°. Si le chauffage intense est appliqué au voisinnage d'une arête, d'un sommet ou d'une imperfection à la surface de la face F, la fusion commence par ces endroits cités et la surchauffe atteinte est faible au point de ne plus être mesurable.

Les résultats des expériences de Volmer et Schmidt ont été interprétés par Stranski[77] qui fut le premier à parler de la structure de l'interface cristal-bain fondu. D'après Stranski l'image que l'on peut se faire de la structure d'un liquide simple à proximité de l'interface ne sera pas très fausse si l'on suppose que le liquide représente également un réseau cristallin dont les molécules ont un diamètre légèrement supérieur à celui des molécules du cristal de manière à tenir compte de l'augmentation du volume à la fusion. Les énergies de liaison entre les molécules liquides et entre une molécule liquide et une molécule solide seraient diminuées en fonction des distances entre les centres des molécules. A l'aide de ce modèle Stranski montre que l'adhésion du liquide sur une face cristalline dense ne peut jamais être très bonne car les deux réseaux (celui du liquide et celui du cristal) ne peuvent pas se mettre en bon accord structural. Par contre, le liquide peut éventuellement bien mouiller des faces peu denses de type S et K, car leur surface rugueuse peut présenter plus de sites pour lesquels les molécules liquides sont bien attachées.

Bien que très simple, le modèle de Stranski a beaucoup de sens. En réalité, le modèle d'un réseau liquide avec des molécules légèrement plus grandes que celles du cristal serait analogue, par les conclusion où il conduit, à un modèle de l'interface assimilant le liquide à un réseau cristallin avec un

grand nombre de dislocations (ou comme une quantité de petits blocs cristallins légèrement désorientés). De même, la représentation d'un liquide simple par un modèle de sphères distribuées au hasard (modèle de Bernal), mais ayant la même dimension que les sphères constituant le cristal, amène des effets à ceux prévus par Stranski comme nous le verrons au cours de la troisième partie.

En retenant du modèle de Stranski le fait résultant que les faces denses ne peuvent pas être bien mouillées par le liquide, on arrive à comprendre aussi bien les expériences de Volmer et Schmidt que d'autres résultats expérimentaux. Ainsi en observant la cristallisation de gouttes de Cadmium et de Zinc en vide ordinaire, Stranski et Paped[43] et plus tard Kaischew, Keremeditschev et Stranski[33] mettent en évidence d'une façon très nette le mauvais mouillage des faces de base {0001} de ces métaux par le bain fondu. Le mauvais mouillage des faces {110} du cuivre donne lieu à la croissance de dodécaèdres rhomboédriques à partir d'amalgames[ ].
On remarquera que les idées de Stranski n'ont trouvé presque aucun écho chez les chercheurs s'intéressant à la structure et à l'énergie libre de l'interface cristal-bain fondu. Ainsi, dans une série de travaux expérimentaux, Turnbull[8,84] étudie la surfusion critique de cristallisation de petites gouttelettes métalliques, supposées être libres de noyaux de condensation, dans un milieu inerte. Il pose que la germination a lieu à l'intérieur des gouttelettes à propos de quelques expériences concernant l'influence de la variation de la composition du milieu sur la surfusion critique. L'absence d'une telle influence ne peut pas être concluante d'après nous, vu le fait que l'adsorption du type Van der Waals de molécules organiques sur la surface métallique des gouttes ne peut avoir qu'un très faible effet sur l'énergie d'interface. Accepter qu'une nucléation homogène commence loin de la surface signifie affirmer que le mouillage du cristal par le bain fondu est au moins parfait. Turnbull donne l'impression de prouver cette affirmation en calculant l'énergie d'activation de nucléation et l'énergie libre molaire de l'interface cristal-bain fondu. Les valeurs de cette dernière obtenues pour une série de métaux et semi-conducteurs, ainsi que pour l'eau, présentées graphiquement en fonction des enthalpies de fusion respectives, s'alignent sur deux droites : l'une de pente 1/2 pour tous les métaux de structure compacte (h.c. et c.f.c) et l'autre de pente 1/3 pour les cristaux dont la densité est plus faible que celle du bain fondu (Ga, Si, Bi, Ge, H_2O).

Les résultats de Turnbull sont exposés à diverses critiques. La nucléation à l'intérieur des gouttelettes mise à part, le calcul de l'énergie d'activatio de nucléation à partir des seules données des surfusions critiques suppose déj une connaissance exacte du facteur pré-exponentiel dans l'équation reliant la fréquence de nucléation et la surfusion. D'autre part, si la relation trouvée entre l'énergie interfaciale molaire et l'enthalpie de fusion est réelle et confirme l'application de la règle de Stefan, pourquoi les métaux à structure compacte, qui présentent une multitude de faces très denses ({0001} et {10$\bar{1}$1} pour le réseau h.c. et {111} et {100} pour le réseau c.f.c.) présentent un rapport $\zeta = 1/2$ typique pour les faces K (voir page 11), tandis que les cristaux à faces moins denses (par exemple la face {111} du réseau du diamant chez les semi-conducteurs Si et Ge) ont un rapport $\zeta = 1/3$ plus faible ?

A notre avis, comme nous allons le montrer dans la quatrième partie, dans ce genre d'expériences, la nucléation est toujours du type hétérogène. Elle a lieu à la surface des gouttelettes, d'où la faible énergie d'activation de nucléation et les très faibles valeurs apparentes de l'énergie interfaciale calculées par Turnbull.

Dans un travail théorique, Skapski[9] propose une méthode de calcul de l'énerg interfaciale cristal-bain fondu à l'aide de l'enthalpie de fusion pour le cas des métaux. Cette méthode, basée implicitement sur le mouillage parfait, aboutit à des valeurs dont le bon accord avec celles trouvées par Turnbull n'e pas surprenant. L'originalité de la méthode de Skapski consiste à tenir compte de l'encombrement différent des molécules liquides et solides. Cependant, si o admet que les métaux à structure compacte présentent des faces très denses, la correction de Skapski éloigne d'avantage les valeurs obtenues par la règle de Stefan ($\zeta = 1/4$ pour les faces {111} de la structure c.f.c. et {0001} de la structure h.c.) de celles obtenues par Turnbull

La correction joue par contre dans le bon sens dans le cas de la cristallisati des liquides anormaux (Ge, Si, Ga, H_2O...)[8].

Nous pouvons citer ici d'un autre essai théorique de Temkin[85], ultérieur à ses travaux sur la rugosité de surface dont nous avons déjà parlé[30]. En cherchant à déduire les propriétés de l'interface cristal-bain fondu par un

modèle général contenant le minimum d'hypothèses, Temkin introduit la grande physique d'"ordre à courte distance" égale à 1 pour le cristal et 0 pour le liquide et essaye de calculer les énergies libres des couches bidimensionnel parallèles à l'interface en fonction de leur distance à cette dernière. Malheureusement, il lui faut avoir une idée de la dépendance de l'énergie inter d'une couche avec sa distance à l'interface pour effectuer ce calcul. En prenant l'énergie potentielle d'intéraction entre les molécules dans une cou égale à la moyenne arithmétique de celle de deux couches voisines, Temkin se pose à priori le résultat qu'il obtient à l'issue de ses calculs : la variat continue des propriétés thermodynamiques (entropie, énergie libre) à travers l'interface.

Au cours des dernières années, il a été émis un certain nombre d'hypothèses sur ce que pourrait ou plutôt devrait représenter l'interface cristal-bain fondu.

Ainsi, Turnbull[8,86] suppose qu'on pourrait avoir une certaine idée de l'énergie interfaciale si l'on coupait le liquide suivant un plan mathématiq en enlevant toutes les molécules dont les centres sont en dehors du demi espace limité par ce plan. Il est évident qu'ainsi, au voisinage de l'interface, la densité du liquide diminuera de moitié par rapport à sa valeur dans le volume, ce qui devrait entrainer des énergies interfaciales assez élevées. Plus tard, Turnbull semble renoncer à ce modèle, car dans le travail de Ewing[87], visiblement inspiré par lui, l'auteur suppose que la densité du liquide reste égale à sa densité à l'intérieur de celui ci jusqu'à la limite en contact avec le cristal.

Un rebondissement récent des discussions à ce sujet est dû à Nason et Tiller Ces deux auteurs montrent que si les traitements de Skapski (mouillage parfait) et de Jackson (lattice liquid model) sont vrais, la rugosité de la surface cristal-bain fondu est alors à l'origine d'une entropie de configuratio tellement importante que l'énergie libre interfaciale doit être négative. La réponse de Jackson[89] à ce dernier article semble à notre avis sortir du domaine du sérieux.

Cette revue de l'évolution des idées concernant la structure et l'énergie

libre spécifique de l'interface cristal-bain fondu montre que les voies d'approche ont été déterminées en grande partie sans aucune base expérimentale suivant l'immagination des différents auteurs.

Parmi les expériences citées concernant les métaux, il semble que les plus importantes, qui demeurent encore les plus sérieuses, datent de 35 ans[82,43]. Une des rares études quantitatives récentes que l'on pourrait citer est celle de Glicksmann et Vold[90] qui partent de la mesure de l'angle dièdre entre deux cristaux minces de Bismuth et leur bain fondu (également mince) au point d'émergeance d'un joint de grain par observation directe au microscope électronique. Bien qu'originale, cette méthode comporte l'appréciation de l'énergie interfaciale du joint de grain, ce qui la rend loin d'être absolue.

Par ailleurs, pendant les 20 dernières années, la méthode la plus courante d'étude de la mouillabilité semble être celle de la décantation, consistant à chasser par une secousse rapide le bain fondu d'un récipient dont les parois sont couvertes de cristaux en voie de croissance[14,78].

Cette situation fait que les problèmes de la structure de l'interface cristal-liquide se prêtent encore pour le moment à des spéculations de toutes sortes.

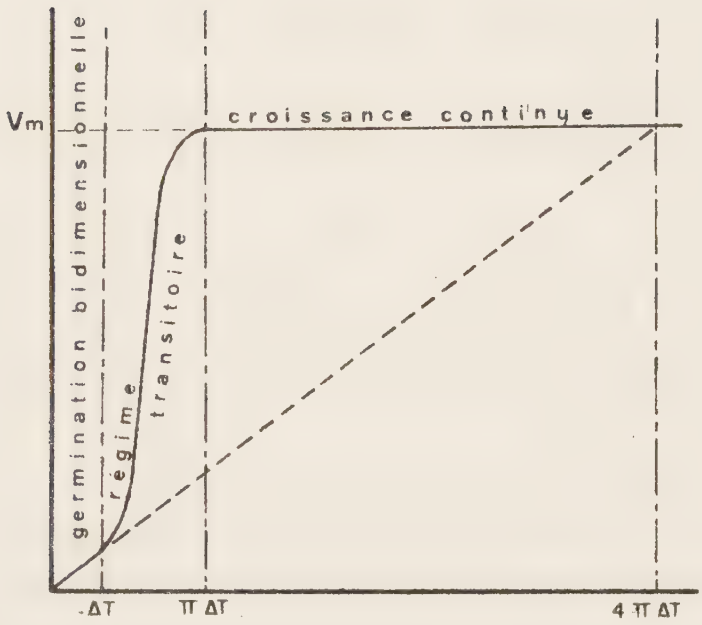


Figure 7 : vitesse de croissance en fonction de la sursaturation.

V_m = vitesse correspondant au régime continu.
ΔT = sursaturation correspondant à la formation d'un gradin monoatomique.

IV - EXPERIENCES RELATIVES AU MECANISME DE CROISSANCE DANS LE SYSTEME CRISTAL - BAIN FONDU

Comme nous venons de le voir, il apparait que les essais de détermination du mécanisme de croissance directement à partir des propriétés de l'interfac restent jusqu'ici sur un échec vu la méconnaissance totale de la structure de cette dernière.

C'est pourquoi, un certain nombre de chercheurs ont essayé de déterminer ces mêmes mécanismes à partir de la cinétique de croissance.

Nous allons donc nous intéresser, dans ce chapitre, aux travaux faits dans ce sens et aux conclusions qui ont été tirées.

1°) EXPERIENCES RELATIVES A LA CINETIQUE INTERFACIALE

Les travaux de Cahn en 1960[31] revus un peu plus tard par Cahn, Hillig et Sears en 1964[79] ont permi de déterminer pour des sursaturations différente des vitesses d'avancement différentes des faces, ces vitesses correspondant elles mêmes à des mécanismes différents de croissance.

Pour de faibles surfusions, on obtient d'abord une croissance latérale avec une vitesse proportionnelle à la sursaturation jusqu'à une valeur critique ΔT, de cette dernière (figure 7). Au dessus de cette valeur, la vitesse augmente brusquement pour se stabiliser ensuite à une valeur constante correspondant à une sursaturation estimée à $\Pi\Delta T$. Là, la différence de potentiel chimique entre les deux phases est suffisante pour que l'on n'ait plus qu'un mécanisme de croissance continue. Un régime transitoire mixte de croissance devrait se produire entre ces deux valeurs ΔT et $\Pi\Delta T$ de la sursaturation.

Cette théorie a pu être aisément vérifiée pour des corps organiques, lesquel présentent en général de faibles énergies interfaciales cristal-bain fondu. Il a donc été possible de tester ainsi assez facilement cette théorie. Des mesures ont été aussi effectuées pour des métaux. Vu l'opacité de ces derniers, les observations directes s'avèrent impossibles et leur vitesse de solidification étant généralement élevées, il s'avère impossible de procéder à des mesures pour de fortes sursaturations. Dans ce qui suit, nous allons

donc passer en revue un certain nombre d'expériences et les conclusions tirées par leurs auteurs.

Dans le cas de l'aluminium, on a pu constater des vitesses de croissance différentes, variant suivant l'orientation du cristal[79] ; un mécanisme de croissance latérale semble exister dans la direction {112}. Selon Jackson, Uhlmann et Hunt[14], on a affaire seulement à une croissance continue, même pour de très faibles sursaturations.

Pour l'étain, Kramer et Tiller (1965) [80] ont procédé à des mesures de température à l'interface cristal-bain fondu en utilisant la technique de l'onde thermique, c'est à dire en envoyant périodiquement des impulsions thermiques à l'interface et à mesurer la variation de température dans le solide et dans le liquide à l'aide de thermocouples. Ils déduisent la vitesse de fusion ou de solidification à partir d'une relation qu'ils établissent entre cette dernière et l'amplitude de l'impulsion thermique communiquée au liquide à une distance donnée de l'interface. Ces auteurs obtiennent une croissance latérale pour de faibles sursaturations.

La même méthode utilisée par Rigney et Blakely[81] un peu plus tard (1966) confirme la possibilité d'un tel mécanisme de croissance pour l'étain.

D'autre part, à la même époque Altfintzev et Ovsienko[94] ne remarquent pas de mécanisme de croissance latérale pour ce métal. Par contre, pour le gallium, ces derniers auteurs ont observé une croissance latérale par germination bidimensionnelle. Le processus de croissance latérale leur apparaît aussi dans le cas du bismuth, en accord avec les résultats cités par d'autres auteurs[13] .Borisov, Golikov et Matveev[95] ont eux aussi observé une croissance latérale pour le gallium, mais avec des vitesses différentes suivant le degré de pureté de ce métal.

D'autre part, Hillig[79] a observé lui aussi une croissance latérale pour le zinc.

D'autre part, dans le cas des cristaux ioniques, il a été procédé à des essais par Vaughan et Robinson[92] pour observer directement les faces de croissance d'un cristal au contact de son bain fondu. Ces auteurs injectent directement dans le bain fondu une bulle d'argon sous un cristal en voie de croissance fabriqué par la méthode de Czochralski. La surface obtenue est ensuite décorée par la méthode de Bassett[91] et observée directement en microscopie électronique après clivage du cristal obtenu au niveau de la bulle. Il est possible, dans le cas de LiF d'observer de grandes surfaces sans la moindre trace de nucléation.

La croissance latérale peut être aussi mise en évidence par d'autres méthodes, notamment dans le cas du NaCl par décoration aussitôt après le tirage et par attaque chimique d'une face de croissance[93]. Nous reviendrons plus loin sur ces travaux.

2°) DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET POSITION DU PROBLEME

Comme nous venons de le voir, il a été observé expérimentalement des cas de croissance latérale dans le cas des métaux. Les expériences que nous venons de citer sont loin d'être les seules. Leurs résultats sont en désaccord total avec la conception et l'application, par certains auteurs[14,28], des théories vues précédemment. Pour notre part, nous avons procédé à des expériences, dont nous parlerons au chapitre suivant, au cours desquelles nous avons observé une croissance latérale pour le cadmium.

Dans ce travail, nous serons donc amenés à étudier le problème de la croissance pour de faibles sursaturations en envisageant le problème du mouillage et de sa mesure. C'est pourquoi, nous entreprendrons un travail expérimental sur le cadmium en nous entourant du maximum de précautions quand à la propreté des surfaces : il serait en effet assez facile pour certains auteurs de mettre en doute l'interprétation d'expériences dont ils ne veulent à priori admettre la réalité[14].

Nous verrons plus loin que ce problème nous amènera à rechercher la structure de l'interface. Là où l'expérience nous sera impossible à réaliser, nous tenterons d'expliquer les phénomènes à l'aide de simulations par modèles. Nous

pensons en effet, que pour aborder les problèmes de croissance, il serait très utile d'avoir une idée assez précise de l'interface car l'adhésion de molécules est probablement conditionnée en partie par sa morphologie ou par les propriétés s'y rattachant.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDES EXPERIMENTALES SUR LA CRISTALLISATION

DU CADMIUM EN BAIN FONDU

I - ETAT DE LA SURFACE DU CADMIUM EN ULTRA-VIDE.

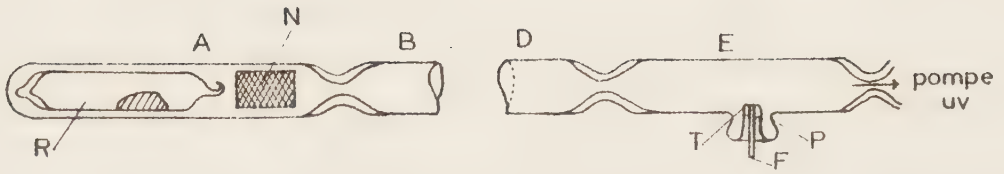
Si nous avons choisi de travailler sur du cadmium, c'est parce qu'il constitue dans l'ensemble une substance modèle assez commode, vu son point de fusion assez peu élevé et son importante pression de vapeur. Nous avons commencé d'abord par une étude, portant sur l'état de la surface de ce métal, qui comprend deux parties : l'une concernant la propreté des surfaces (diffraction d'électrons lents)[40] et l'autre la morphologie de ces surfaces (décoration à l'or)[41].

1°) ETUDE PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS.

La germination de cristaux de cadmium dans leur bain fondu et leur croissance ultérieure en phase vapeur sous vide ordinaire (10^{-6} torr) a fait jusqu'ici l'objet de plusieurs travaux expérimentaux sur la forme d'équilibre[33,34] et la morphologie de la surface[35,36]. Seulement la formation de couches immobiles, pures ou mixtes de gaz chimisorbés peut avoir une influence décisive sur la cinétique des phénomènes. Par contre, si la surface du cadmium reste, dans les conditions de croissance, non déformée par l'intrusion de molécules étrangères et si l'adsorption est faible et parfaitement réversible, il est peu probables que la croissance en phase vapeur ou en bain fondu soit affectée par la présence de gaz résiduels. Pour tenter d'éclaircir ce problème, nous avons étudié, par diffraction d'électrons lents, l'état de la surface de croissance de monocristaux de cadmium obtenus par la méthode de Stranski et Paped[37] dans un vide de quelque 10^{-9} Torr.

Au cours d'une première manipulation, on distille préalablement du cadmium sous un vide de 10^{-6} torr. Le cadmium est obtenu ainsi dans une ampoule scellée (ampoule R sur la figure 9). Cette dernière est introduite ensuite dans une installation à ultra-vide entièrement en verre. Cet appareil comprend une grande ampoule A contenant celle (R) renfermant le cadmium (figure 9) ainsi qu'un marteau N constitué d'une masse en nickel enrobé dans du verre. L'ampoule A se trouve au bout de plusieurs ampoules B, C, D, devant permettre de procéder à de nouvelles distillations, sous ultra-vide cette fois-ci. Ensuite, on trouve l'ampoule finale E, dont une paroi est traversée par une tige F, en alliage Fe-Cr, qui émerge à l'intérieur. Le vide, assuré par une pompe ionique, est meilleur que 2.10^{-9} torr, à 450 degrés, grâce à un étuvage prolongé.

Dans une deuxième phase, on casse l'ampoule R à l'aide du marteau N, sur lequel on agit à l'aide d'un aimant. On procède ensuite à des distillations fractionnées du cadmium successivement dans B, C, D et E en scellant chaque



Montage pour la fabrication du monocristal de cadmium sous ultra-vide.

Figure 9 (Reproduit de (40))

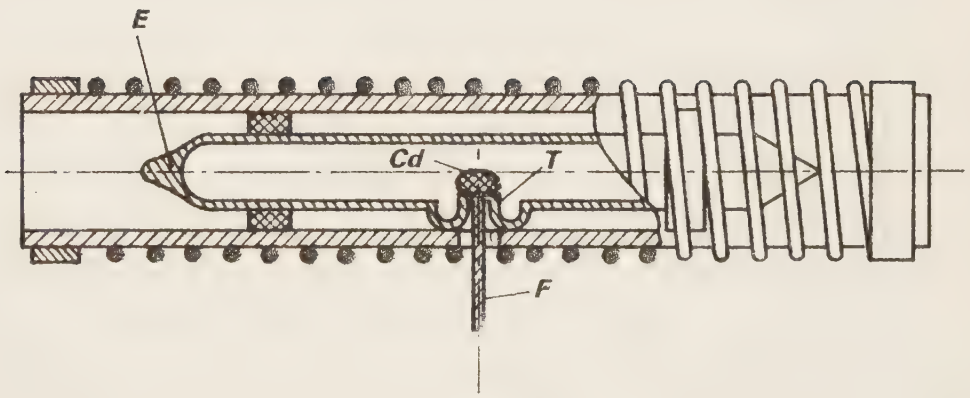


Figure 10 : schéma de l'appareillage pour l'obtention d'un monocristal sur le tronc de l'ampoule.

fois l'ampoule précédente, contenant le métal résiduel, que l'on détache. L'ampoule E, contenant à la fin des opérations une certaine quantité de métal est scellée et détachée à son tour de l'appareil. Au cours de cette opération, elle est portée à une température supérieure au point de fusion du cadmium (321°C) dans le but d'entraîner par le jet de vapeur métallique les gaz désorbés lors du ramollissement du verre.

L'ampoule E est ensuite chauffée dans un four en verre pyrex (figure 10). La tige F, qui traverse le tronc T et ressort à l'intérieur de l'ampoule au milieu d'une surface concave rodée sphériquement, est maintenue à une température légèrement inférieure à celle du four. Une goutte de cadmium se forme alors à la surface d'émergence de la tige F. Il est ainsi possible d'obtenir facilement un monocristal en laissant refroidir l'ensemble lentement. Tous les monocristaux, obtenus ainsi, possèdent une face de base {0001} bien développée et située souvent dans un plan perpendiculaire à l'axe de la tige F (figure 10).

La troisième phase de cette expérience est constituée par l'étude proprement dite par diffraction d'électrons lents. Avant d'introduire l'ampoule E dans la chambre de diffraction, on fait une rayure extérieure autour du pied P. Ensuite, l'ampoule est fixée par la tige métallique sur un porte-échantillon orientable, qui assure le contact électrique entre le cristal et la masse de l'appareil. Un thermocouple est soudé sur la tige F et l'on dispose d'un système de chauffage du cristal par conduction le long de la tige. Après avoir obtenu dans la chambre de diffraction une pression inférieure à 10^{-9} torr, on détache l'ampoule le long de la rayure sur le pied P par contact avec un fil de tungstène chauffé électriquement (figure 11). Ainsi la surface du monocristal de cadmium, obtenue sous ultra-vide, est prête pour l'observation par diffraction d'électrons lents sans avoir été exposée à l'air.

Les études par diffraction d'électrons lents ont été faites exclusivement sur la face {0001} qui était la seule à présenter, dans nos expériences, une surface plane d'un diamètre (3 à 4 millimètres) bien supérieur à celui du faisceau électronique incident. Les diagrammes de cette face correspondent à un réseau hexagonal dont le paramètre de la taille correspond bien au paramètre du réseau du cadmium (2,98 Å). Un fond continu, d'origine thermique, négligeable à faible tension d'accélération est également à signaler. L'introduction, dans la chambre de diffraction, de gaz tels que O_2, N_2, CO et d'air humide à une pression montant jusqu'à 10^{-6} torr ne change pas le nombre, ni la disposition des taches du diagramme de diffraction. Le seul effet qui en résulte consiste en une augmentation de l'intensité du bruit de fond entre les taches qui se distinguent du bruit d'agitation thermique. L'on peut en conclure que dans ces conditions, les gaz énumérés ne forment aucune phase bidimensionnelle structurée, mais juste une couche d'adsorption mobile.

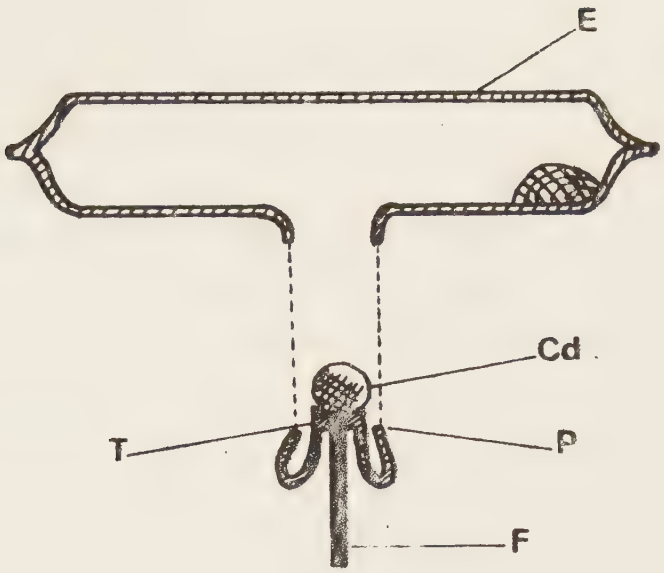


Figure 11 : séparation de l'ampoule du tronc pour observation par DEL.

Figure 12 — Intensité du bruit de fond lors d'une entrée d'air dans la chambre de DEL. Durée de l'exposition à l'air : 1 mn; l'ordonnée est une unité arbitraire. Reproduit de (40).

Afin de montrer la réversibilité de cette adsorption, nous avons mesuré l'intensité du bruit de fond lors d'une entrée d'air humide à la pression 10^{-6} torr pendant une minute et en repompant ensuite à une pression inférieure à 10^{-9} torr. La courbe de la figure 12 montre clairement que l'adsorption, ainsi que la désorption, se font rapidement et que la surface retrouve, après le repompage, son état initial.

Les résultats exposés peuvent donner lieu à deux interprétations différentes concernant l'état de la surface de la face {0001} du cadmium en ultra-vide et sa réactivité à des pressions allant jusqu'à 10^{-6} torr.

1) La surface de la face de base coïncide avec un plan intérieur {0001} du cristal. Elle n'est soumise à aucune réorganisation et, pour un vide de 10^{-9} à 10^{-10} torr, est libre de toute couche d'adsorption immobile. L'introduction de gaz tels que O_2, N_2, CO, H_2O augmente l'adsorption physique, mais aucune adsorption irréversible ou formation d'une nouvelle phase n'a lieu.

2) Il existe, sur la surface de la face de base même du cadmium dans un vide de 10^{-10} torr, une couche d'adsorption immobile dont la structure coïncide avec celle du plan {0001}. L'adsorption réversible à plus haute pression a donc lieu sur cette couche.

Si on admet qu'une éventuelle phase bidimensionnelle ne peut contenir que de l'oxygène chimisorbé, la deuxième hypothèse paraît assez improbable. L'atmosphère résiduelle créée dans l'enceinte par un pompage ionique est constituée en majeure partie par de l'hélium, de l'hydrogène et ce dernier réduit très bien l'oxyde de cadmium dans les conditions de production du cristal. Par ailleurs, la maille hexagonale de la face de base du cadmium ne peut coïncider (à 11,5 % près) qu'avec un plan {111} du réseau du Cd O. Or, dans la structure type NaCl de ce composé, le plan {111} ne peut pas exister comme une face lisse. Une dégénérescence ou une réorganisation à l'échelle atomique en résulterait et deviendrait visible par diffraction d'électrons lents.

Ceci nous amène à conclure que la face de base du cadmium est pratiquement propre dans l'ultra-vide et qu'elle ne forme avec O_2, N_2, CO et H_2O jusqu'à une pression de 10^{-6} torr, qu'une couche d'adsorption diluée et mobile.

Nous verrons par la suite l'intérêt de ce travail préliminaire lorsque nous étudierons expérimentalement l'interface cristal-bain fondu. Dans la mesure où nous obtenons les surfaces de cadmium dans des conditions analogues, l'interface cristal-bain fondu doit être au moins aussi propre que l'interface cristal-vide étudiée.

2°) DECORATION DES FACES DE CROISSANCE DU CADMIUM.

Après nous être fait une idée de la propreté de la surface de la face de base du cadmium, il nous a semblé utile de procéder à une étude de la morphologie et des propriétés des faces présentées par nos cristaux.
La mauvaise décoration à l'or des faces du cadmium sous vide ordinaire, déjà signalée auparavant[38] ayant été interprétée par la présence d'une couche compacte d'oxyde, la possibilité de formation de germes discrets sur des faces propres restait à montrer, vu la grande mouillabilité supposée de l'or sur les métaux. Nous avons donc procédé à des essais de décoration des faces de croissance de monocristaux de cadmium, sous un vide meilleur que 10^{-9} torr, toujours obtenus par la méthode de Stranski et Paged.
Comme dans le montage précédent, on part d'un cadmium distillé préalablement dans un vide de 10^{-9} torr, que l'on obtient dans une ampoule scellée R (figure 13). Comme pour l'appareil précédent (figure 9), on trouve plusieurs ampoules servant à purifier le métal par distillations fractionnées et l'ampoule finale E est solidaire d'un tube cylindrique calibre G. A l'intérieur du tube G, peut coulisser un autre tube calibré H, ajusté à 20 µ. H est solidaire d'une masse métallique M, enrobée dans du verre, sur laquelle on peut agir de l'extérieur avec un aimant et est muni d'un orifice O à travers lequel s'effectue le pompage lors des distillations successives.
Après une première série d'opérations, on obtient comme dans le cas précédent, le cadmium dans l'extrémité de E. On ferme l'ampoule E en faisant coulisser le tube H à l'intérieur de G en l'amenant dans la position de la figure 14 , l'ouverture O tournée vers le haut. On obtient par distillation et refroidissement à l'aide de la pointe T, une goutte de cadmium en face de l'orifice. Le monocristal de cadmium est obtenu à partir de cette goutte par refroidissement très lent de l'ensemble. Après refroidissement à une température de 100°C qui sera la température de décoration, le monocristal est amené par un nouveau coulissement et une nouvelle rotation de H en face de l'évaporateur d'or et de carbone. Ensuite, on procède aux opérations de décoration in situ. Une petite quantité d'or, déposée sur un ruban de tungstène est entièrement évaporée. Les grains d'or sont fixés par une pellicule de carbone servant de support pour les observations en microscopie électronique.
La récupération de la réplique de carbone enrobant les grains d'or étant la manipulation la plus délicate de l'expérience, nous avons essayé différentes méthodes de renforcement de la réplique à l'aide de vernis solubles dans l'eau ou l'acétone, de la gélatine et de l'alcool poly-vynilique. Les résultats n'étaient pas satisfaisants vu l'impossibilité de nettoyage de la réplique des dernières traces de ces substances.

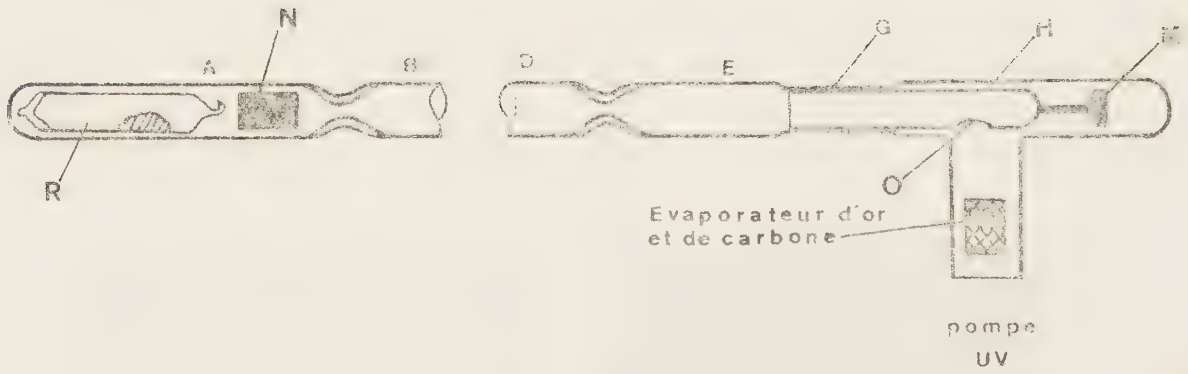


Figure 13 : Montage pour distiller le cadmium sous ultra-vide.

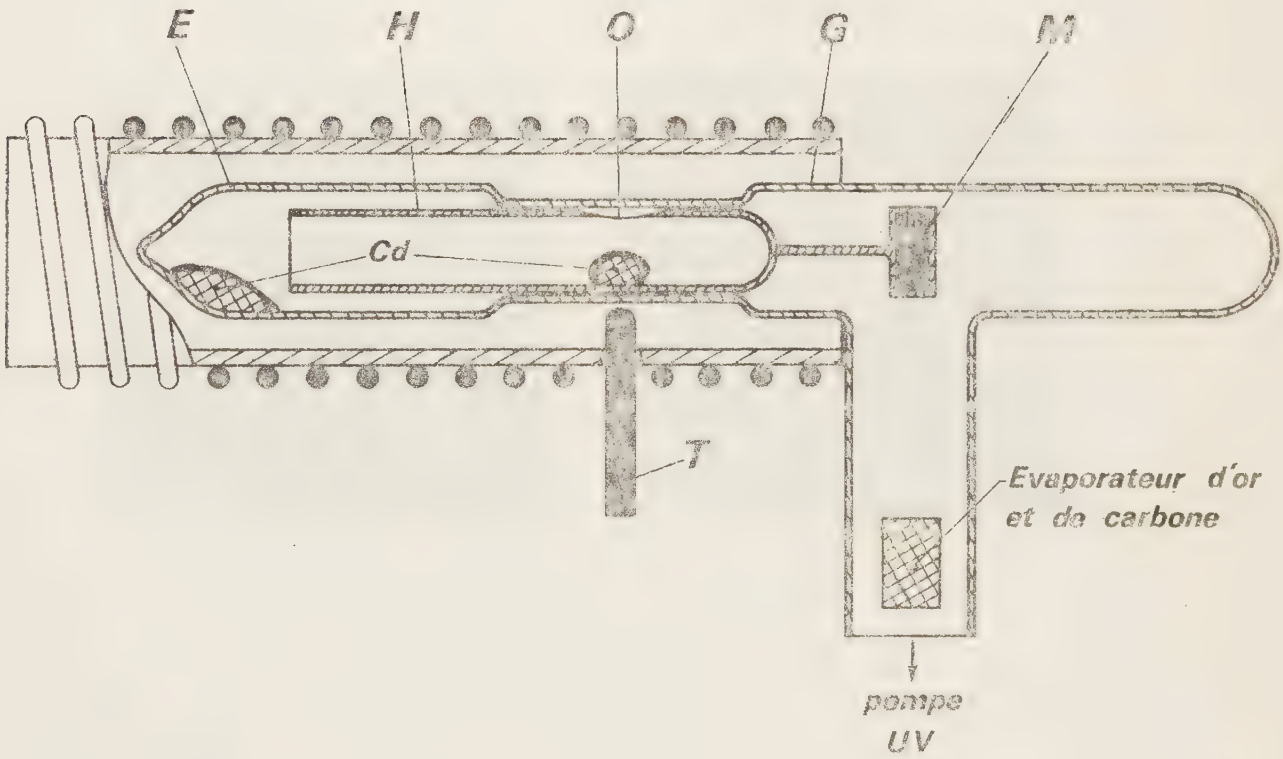


Figure 14 : Fabrication d'un monocristal de cadmium dans l'enceinte à ultra-vide.

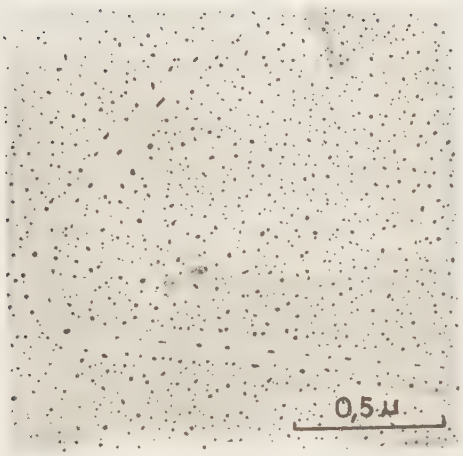


Figure 15

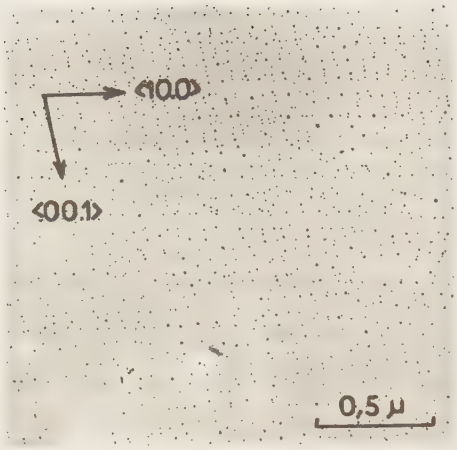


Figure 16

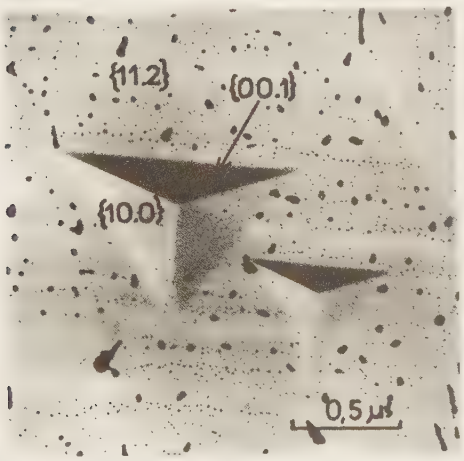


Figure 17

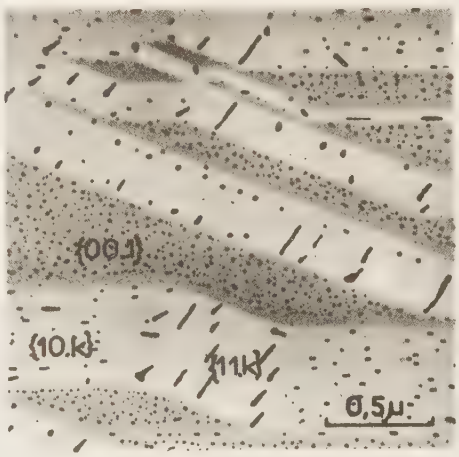


Figure 18

Les meilleurs résultats ont été obtenus sans renforcement de la réplique, par dissolution en HCl diluée (≃ 10 %) du cristal de cadmium reposant sur une grille en platine. Un élément galvanique se forme alors entre le cadmium et le platine dans lequel, le cadmium étant la cathode, on arrive à surmonter la surtension élevée de l'hydrogène qui se dégage sous forme de bulles. Le seul inconvénient de cette technique est le morcellement de la réplique qui en résulte. De ce fait, on est en mesure de ne travailler que sur de très petits échantillons de réplique, cependant suffisants pour la microscopie électronique.

Quelques exemples de décoration par l'or nous sont montrés par les figures 15 à 18. On peut faire les observations suivantes :

a) sur la face {0001}, les grains d'or sont distribués presque au hasard (figure15). Un examen plus attentif montre cependant des alignements de quelques grains révélant une symétrie ternaire. Rarement, on observe des gradins bien décorés qui sont probablement d'une hauteur plus importante. Les grains d'or le long de ces gradins sont allongés à la suite de coalescence et un halo de largeur comprise entre 500 et 800 Å est visible.

b) Sur la face $\{10\bar{1}0\}$ les grains d'or sont beaucoup plus fins (figure 16). Des alignements assez nets sont visibles dans les deux directions perpendiculaires : <0001> et $<10\bar{1}0>$.

c) La face $\{11\bar{2}4\}$ signalée antérieurement[36] n'est pas décorée. Ici l'or se rassemble pour former de très grands agglomérats de formes irrégulières (figure 17).

d) On observe sur la surface de croissance du cadmium un certain nombre de bipyramides que l'on peut indexer comme $\{10\bar{1}k\}$ et $\{11\bar{2}k\}$. Les indices k allan de 1 à 3 en variant d'une face à l'autre, on peut en conclure qu'il s'agit de surfaces facettées. Les grains agglomérés sont allongés sur les faces $\{10\bar{1}k\}$ dans la direction $<10\bar{1}0>$ et sur les faces $\{11\bar{2}k\}$ dans la direction $<kk.\bar{2}>$ (figure 18).

Il est possible de tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

* Le mouillage de l'or sur la surface propre du cadmium est imparfait, ce qui rend possible la formation de germes discrets, condition nécessaire à la décoration,

* La face {0001}, qui nous intéresse par la suite, présente de grandes plages pratiquement dépourvues de gradins de hauteur nettement supérieure à une distance inter-atomique. Il paraît logique de penser, vu les grandes extensions de cette face, que sa structure n'est pas très différente de la structure qu'elle obtient lors de sa croissance à partir du bain fondu.

* La migration, aussi bien d'atomes que de grains entiers d'or d'une taille de 30 à 50 Å, est très importante à la température ordinaire. Elle empêche

*La migration, aussi bien d'atomes que de grains entiers d'or d'une taille de 30 à 50 Å, est très importante à la température ordinaire. Elle empêche probablement la fixation des grains d'or le long de gradins d'une faible hauteur. Les gradins plus élevés sont décorés par de gros grains agglomérés dans des directions parallèles aux gradins. L'agglomération des germes d'or a lieu également en dehors des gradins. Si le taux d'agglomération peut être considéré comme une mesure de la mobilité des grains d'or, il en résulte que cette dernière est nettement plus grande sur les faces les plus rugueuses à l'échelle atomique ({11$\bar{2}$k}, {10$\bar{1}$k}) que sur les faces les plus lisses ({0001}, {10$\bar{1}$0}).

* L'allongement des grains agglomérés sur les faces vicinales {101k} et {112k} est en accord avec la structure en canaux que l'on peut observer sur des modèles atomiques de ces faces[39].

II - ENERGIE INTERFACIALE ET MECANISME DE CROISSANCE DU CADMIUM A PARTIR DU BAIN FONDU.

Dans cette série d'expériences, après avoir éclairci quelques points sur l'état de la surface du cadmium dans l'ultra-vide, nous nous sommes intéressés plus spécialement à l'étude des mécanismes par lesquels ce métal pouvait croître à partir de son propre bain fondu[42], ainsi qu'à la valeur de l'énergie interfaciale entre la face de base et le bain fondu.

1°) EXPERIENCES.

Comme dans le cas des manipulations précédentes, nous partons d'un cadmium déjà distillé dans un vide de 10^{-6} torr et contenu dans une ampoule R (figure 19). L'installation à ultra-vide diffère de celle présentée figure par l'ampoule E Cette dernière comporte toujours un tronc T en verre dont le sommet est rodé afin de présenter une surface sphérique concave S. Ce tronc est traversé par un fil F soudé dans le verre. Dans une série d'expériences, le fil F émerge à la surface S et dans une autre, il s'arrête à 0,5 millimètre de S. Un hublot H en verre plan à faces parallèles, intégré à l'ampoule E, se trouve en face du tronc T.

Avant de commencer les distillations, nous étuvons comme précédemment et toujours le scellement des ampoules n'a aucun effet sur la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Par la méthode décrite page 38 et avec un montage analogue à celui de la figure 1 nous obtenons une goutte sur le tronc T de l'ampoule E qui est scellée et que l'on chauffe dans un four à 350°. Le fil F, traversant la paroi du four, est refroidi de manière à obtenir au sommet de T une température légèrement inférieure à celle du reste de l'ampoule. On laisse ainsi pousser, par distillation sur le tronc T, une goutte de cadmium jusqu'à ce qu'elle ait une dimension de 4 à 5 millimètres. Le four comporte quatre parois planes parallèles autour desquelles est bobinée une résistance. En refroidissant ensuite lentement l'ensemble, on observe la solidification de la goutte. Le profil de la goutte, éclairé par une source lumineuse à travers un verre dépoli situé de l'autre coté du hublot H par rapport au tronc T peut être photographié à travers le hublot et les parois du four à l'aide du montage représenté sur la figure 21 . Les agrandissements, sur plaques photographiques, sont passés au microphotomètre et le contour de la goutte est déterminé par 250 à 300 points de mesure sur une courbe équidensité. L'erreur absolue obtenue pour la détermination du contour d'une goutte est estimée à quelques 4 à 5 microns.

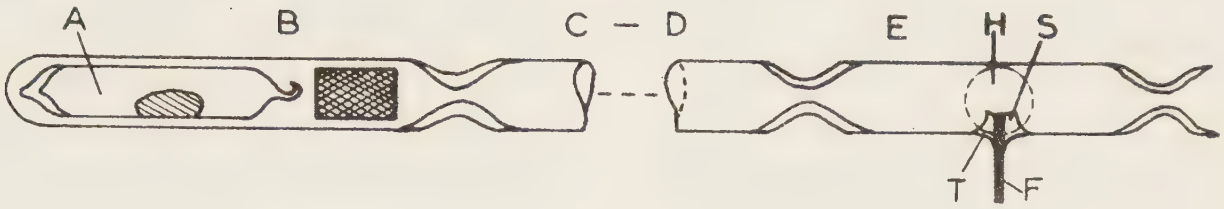


Figure 19 : Montage pour distillation du cadmium sous ultra-vide.

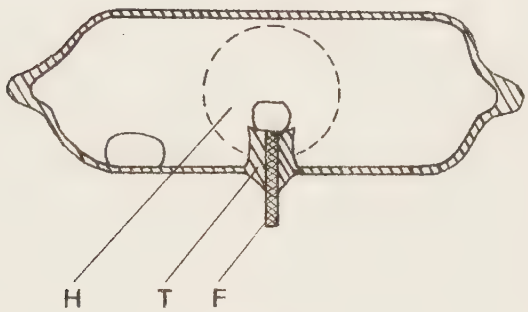


Figure 20 : Ampoule E obtenue à l'issue de la distillation.

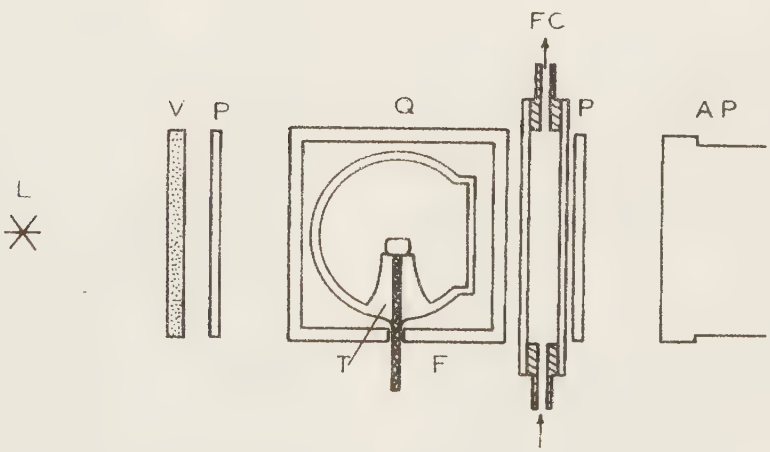


Figure 21 : Montage pour observer et photographier le profil des gouttes de cadmium en voie de solidification. (L)source lumineuse; (V)verre dépoli; (P)filtre polaroïde; (Q)four à parois planes-parallèles; (FC)écran calorifique à circulation d'eau; (AP)appareil photographique.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons procédé à deux séries d'expériences suivant le cas où le fil métallique F émerge ou non à l'intérieur de l'ampoule E.

2°) CRISTALLISATION PAR LA BASE DE LA GOUTTE DE CADMIUM.

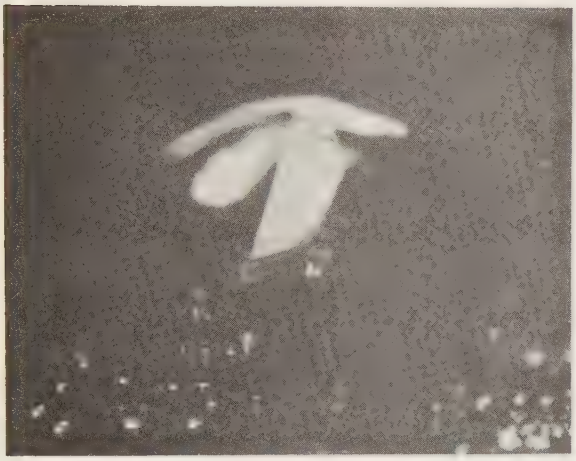
Le fil refroidissant F émerge à la surface S du tronc T. En laissant refroidir lentement, une face plane {0001} apparaît vers le sommet de la goutte (figures 22a-22f). A partir de ce moment, un front liquide commence à se retirer le long de la face en formant visiblement avec elle un angle de contact constant (angle Φ_2 sur la figure 23f). Si la vitesse d'avancement de la face à partir du bain fondu est négligeable par rapport à la vitesse de retrait du front liquide, la face reste parfaitement lisse. Si par contre, la cristallisation du bain fondu est assez rapide, le liquide se retire par acoups en laissant des terrasses de plus en plus élevées. Ce fait a déjà été signalé[43] en vide ordinaire. On a là un cas où la solidification commence par la base de la goutte : au début de ce phénomène, on n'observe que la phase liquide qui recouvre entièrement le cristal. Ce n'est que lorsque ce dernier a déjà atteint une certaine taille que la face {0001}, qui a l'air d'être apparemment moins bien mouillée que les autres faces du cristal par le bain fondu (mouillage imparfait puisque l'on observe un angle de contact), apparaît la première dès que la phase liquide n'est plus assez importante pour la recouvrir entièrement.
Il apparaît (figure 23f) deux angles Φ_1 et Φ_2 que l'on peut mesurer. L'angle Φ_1 représente l'angle entre la face plane et la surface arrondie située au-dessous d'elle. Sa valeur mesurée est de $156 \pm 1,5$ degrés. L'angle Φ_2, mesuré entre la face plane et la surface liquide au cours du retrait ($24 \pm 1,5$ degrés) est le supplément de Φ_1 au début. Ensuite, il devient plus faible, ce qui est une preuve de son caractère dynamique.

3°) CRISTALLISATION A LA SURFACE DE LA GOUTTE DE CADMIUM.

Dans le cas où le fil refroidissant F approche la surface S sans y émerger, on observe habituellement l'apparition d'une petite face {0001} donnant l'impression de flotter librement à la surface du liquide. Cette face apparaît en général vers le bas de la goutte, dans les zones de plus forte courbure, c'est-à-dire près du support par lequel s'effectue le refroidissement. Ensuite la face a tendance à se déplacer dans les zones où la surface liquide a une courbure de plus en plus petite, c'est-à-dire vers le sommet de la gouttelette. Un minimum de l'énergie potentielle et de l'énergie interfaciale doit être à l'origine de ce phénomène (figure 24).

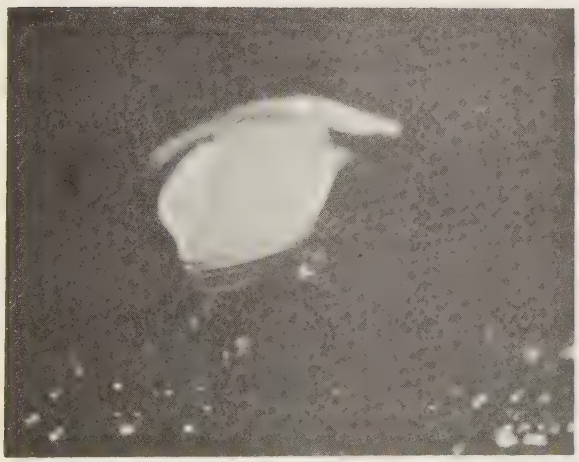
a

b



c

d



e

f

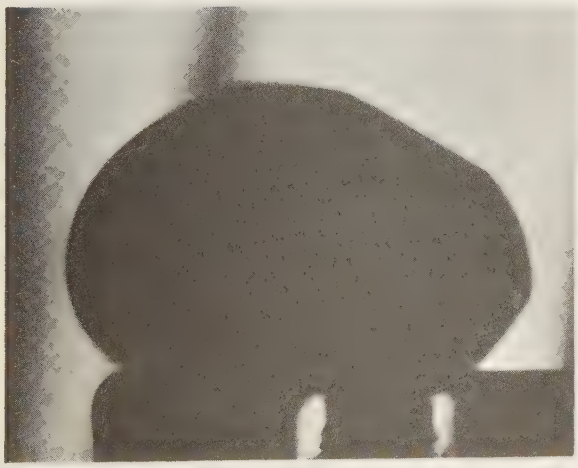
Figure 22 : Retrait du cadmium liquide le long d'une face {0001} lors de la solidification d'une goutte par la base.

a

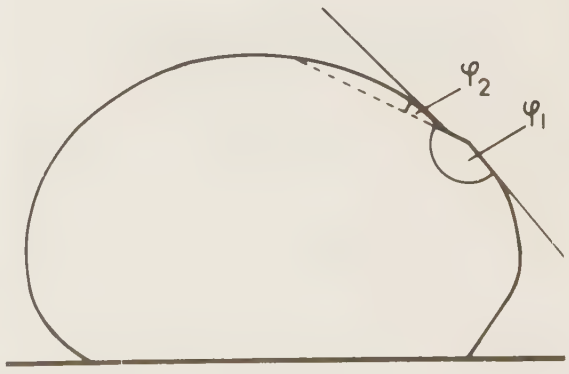
b

c

d



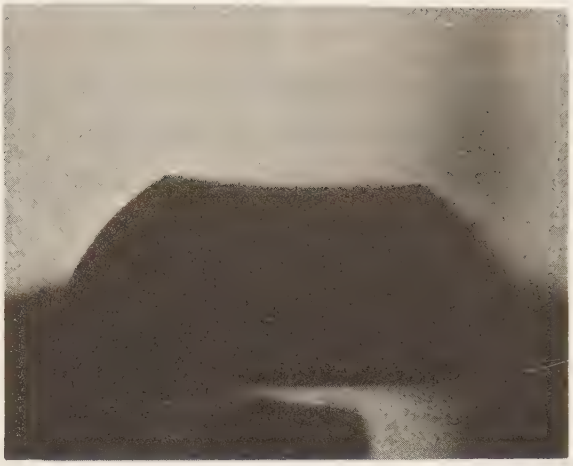
e



f

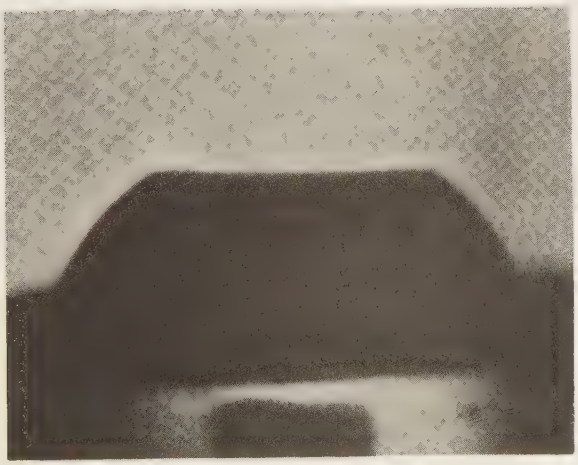
Figure 23 : Cas analogue à la figure 22 mais vu de profil

a

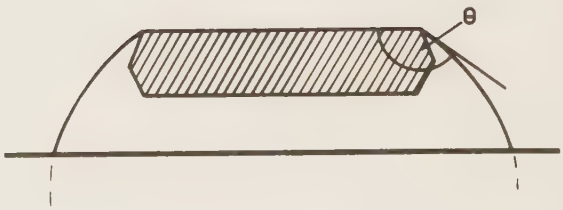


b

Figure 24 : Evolution d'une "face flottante" vers sa dimension d'équilibre;vue presque de profil.



a



b

Figure 25 : "Face flottante" en équilibre avec la goutte liquide.

En augmentant légèrement la température du four, on peut empêcher que la goutt ne cristallise entièrement et observer pendant très longtemps la "face flottan en équilibre avec la surface liquide. La dimension de la face évolue lentement vers une valeur d'équilibre à laquelle correspond toujours, indépendamment de la dimension de la goutte, le même angle θ de $143 \pm 1°$ (figure 25b). Cet angle est conservé à peu de choses près, également après la solidification de la gou Si la cristallisation est assez rapide, l'angle entre la face de base et la surface sphérique a, après solidification, des valeurs toujours supérieures à Pour préciser le phénomène étudié, nous calculons la variation de l'énergie li totale liée au transfert d'une masse cristalline de l'intérieur à la surface d'une goutte de son propre bain fondu. Nous nous placerons dans le cas d'une très petite goutte qui sera prise sphérique (figure 26). Le cristal possède au moins une face plane qui sera mouillée imparfaitement par le bain fondu comme dans le cas de la figure 26b. Dans ce calcul, nous ferons encore une nouvelle simplification : l'énergie libre de surface sera effectuée à volume constant, c'est-à-dire que nous considérerons une égalité des densités du cristal et du liquide, éliminant l'effet de la gravité.

L'énergie libre de surface de l'ensemble s'écrira :

$$F_1 = 4\pi R_o^2 \sigma_2 + S \sigma_{cl} + \Sigma S_i \sigma_{cl,i} \qquad (45)$$

où R_o est le rayon initial de la goutte,

S et σ_{cl} sont respectivement l'aire et l'énergie interfaciale de la face considérée,

S_i et $\sigma_{cl,i}$ sont les mêmes paramètres relatifs à la ième face du cristal.

Après le transfert du cristal à la surface de la goutte (figure 26b), avec la face d'aire S vers l'extérieur, l'énergie libre devient

$$F_S = 2\pi R^2 (1 - \cos\theta) \sigma_2 + S\sigma_c + \Sigma S_i \sigma_{cl,i} \qquad (46)$$

avec $S = \pi R^2 (1 - \cos^2 \theta)$

et R calculé par la relation traduisant l'invariance du volume.

$$R_o^3 = \frac{R^3}{4} (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta) = R^3 \Phi(\theta) \qquad (47)$$

Les relations (45) et (46), en posant $\cos\theta = x$, permettent d'écrire, pour $\Delta F = F_1 - F_2$:

$$\Delta F = \pi R_o^2 \left\{ \left[(1 - x^2)(\sigma_c - \sigma_{cl}) + 2(1 - x) \sigma_1 \right] \Phi^{-3/2} - 4 \sigma_1 \right\} \qquad (48)$$

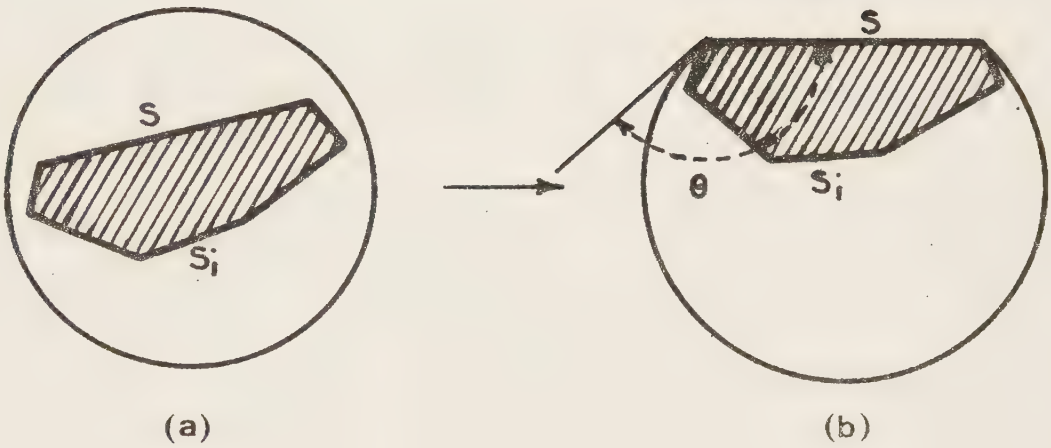


Figure 26

La dérivée de ΔF par rapport à $x = \cos\theta$ est nulle quand

$$\sigma_c = \sigma_{cl} - \sigma_l \cos\theta.$$

Compte tenu de l'équation de Young, on voit que l'angle θ est bien le supplément de l'angle de contact : $\theta = \pi - \alpha$.

L'angle de contact face {0001} - bain fondu est donc d'après nos mesures égal à $\alpha = 37 \pm 1°$.

4°) DETERMINATION DE LA TENSION DE SURFACE DU CADMIUM LIQUIDE.

Bien que des données sur la tension de surface du cadmium existent[44,45], nous avons effectué une mesure de cette grandeur dans les conditions de notre expérience.

La méthode utilisée est celle de la détermination du profil d'une goutte reposant sur un support. La mesure de la température exacte sur le tronc T de l'ampoule scellée étant impossible, le profil de la goutte de cadmium a été photographié à plusieurs reprises avant le début de la cristallisation. Ainsi la tension de surface déterminée est relative à une température voisine de 1 à 2 degrés du point de fusion.

Le calcul de la tension de surface a été effectué à l'aide de la solution numérique de l'équation de Laplace relative à la forme de la goutte, tabulée par Bashforth et Adams[46]. L'interpolation du facteur de forme a été effectuée d'après une méthode décrite par Smolders et Duyvis[47].

Les conditions de mesure du profil dans l'ampoule scellée, située en plus dans un four à 350°C, sont loin d'être parfaites. De ce fait et à cause de la petite sensibilité de la méthode pour des tensions de surface élevées, l'erreur est estimée à 5 %. La valeur obtenue pour la tension de surface du cadmium liquide

$$\sigma_l = 565 \pm 30 \text{ ergs/cm}^2$$

est cependant en très bon accord avec les données de la littérature obtenues par d'autres méthodes[44,45].

5°) CROISSANCE DE LA FACE {0001} DU CADMIUM A PARTIR DU BAIN FONDU.

Les phénomènes observés lors de la croissance d'une goutte de cadmium par la base et représentés par les figures 23a-23e peuvent être interprétés que si la face de base était déjà plane avant de sortir du liquide. Ceci signifie que sa croissance dans le bain fondu se déroule, dans ce cas, selon un mécanisme latéral. L'état de la surface liquide-vapeur, et ensuite cristal vapeur, est sans importance pour la croissance de la face entièrement immergée dans le bain fondu. D'autre part, il est difficile d'immaginer que la formation de la face plane {0001} puisse avoir lieu à la ligne de rencontre des trois phases

cristal-bain fondu-vapeur. Ainsi l'hypothèse[14] de la formation de faces plan à la surface d'un bain fondu liée à la non propreté des surfaces liquide vapeu cristal-vapeur est à rejeter dans ce cas.

6°) ANGLE DE CONTACT FACE {0001}- BAIN FONDU

Les mesures directes de l'angle de contact, effectuées lors du retrait du cad le long de la face de base, donnent des valeurs variables. Ceci nous paraît normal, vu le caractère dynamique de cet angle. Le mouvement du liquide sur l surface du cristal nécessite une énergie d'activation. Pour la surmonter, une augmentation de l'énergie libre totale de toutes les interfaces est nécessair Cette augmentation d'énergie est exprimée par la variation de l'angle de cont par rapport à sa valeur d'équilibre. L'existance d'un tel "dépassement", conc nant l'angle de contact dynamique et son rôle pour la formation de terrasses la face {0001} a déjà été signalée par Stranski[43].
Une méthode plus précise de détermination de l'angle de contact à l'équilibre nous est fournie par la mesure de l'angle θ entre la goutte et la face flotta (figures 24 et 25). On a vu que θ représente le supplément de l'angle de mouil et ceci indépendamment des énergies interfaciales des autres faces restées immergées dans le bain fondu.
La valeur de l'angle de contact α ressortant de ces mesures est, comme cela a été signalé, page 46.

$$\alpha = 37° \pm 1°.$$

7°) ENERGIE INTERFACIALE FACE {0001} - BAIN FONDU.

La valeur de l'énergie interfaciale σ_{cl} de la face de base du cadmium avec le bain fondu est calculée à partir de l'équation de Young :

$$\sigma_c = \sigma_{cl} + \sigma_l \cos\alpha . \qquad (49)$$

Pour éliminer l'énergie de surface cristal vide σ_c, qui est la moins bien con nous écrirons encore une fois l'équation de Young en supposant le mouillage d cristal par le liquide parfait ($\alpha = 0$) :

$$\sigma_c = \sigma^\circ_{cl} + \sigma_l \qquad (50)$$

L'énergie interfaciale σ°_{cl} peut être calculée par la règle de Stefan ou par méthode de Skapski[9], à partir de la chaleur de fusion, en ne tenant compte q de l'action des premiers voisins dans le réseau métallique. Une telle méthode est sûrement approximative, mais doit donner des résultats plus précis dans l cas cristal-bain fondu que dans le cas cristal vapeur. Le système cristal-bai fondu étant condensé, la correction due à la tension de surface (surface stre doit être négligeable.

Des equations (49) et (50), on obtient pour vraie énergie interfaciale :

$$\sigma_{cl} = \sigma^{\circ}_{cl} + \sigma_{l} (1 - \cos \alpha)$$

Le calcul, avec une chaleur de fusion du cadmium de 1.53 k cal/mole[48] pour une aire molaire de la face {0001} de $4.63.10^{8}$ cm^{2}, compte tenu des corrections introduites par Skapski nous donne :

$$\sigma^{\circ}_{cl} = 57.6 \text{ erg/cm}^{2}$$

Ainsi, compte tenu des valeurs mesurées pour σ_{l} et α, on obtient pour l'énergie interfaciale liquide-face de base du cadmium :

$$\sigma_{cl}_{\{0001\}} = 171 \pm 8 \text{ erg/cm}^{2}$$

L'énergie interfaciale ainsi obtenue est trois fois supérieure à l'énergie interfaciale calculée avec l'hypothèse d'un mouillage parfait.

III - CONCLUSIONS.

Dans nos expériences, nous avons voulu vérifier expérimentalement un point important assez controversé par les différentes théories relatives aux mécanismes de croissance des métaux au contact de leur propre bain fondu, à savoir la possibilité d'existence d'une croissance continue pour ces derniers.
Les calculs de Jackson relatifs à la rugosité de surface (page 20) nous donnent la condition :

$$\frac{n\psi}{kT} > 4 \qquad (51)$$

comme étant nécessaire pour l'existence d'une possibilité de croissance par germination bidimensionnelle.
Dans le cas du cadmium, avec

$k = 1.38\ 10^{-16}$ erg/degré,

ψ_f (enthalpie de fusion par liaison) $= 1.77\ 10^{-14}$ erg,

$T_f = 594$ degrés,

$n = 6$.

On obtient $\frac{n\psi_f}{kT_f} = 1.29$

Donc, d'après cette théorie, il y a impossibilité de croissance latérale.
Cependant cette théorie n'apparaît pas complètement fausse si, comme l'ont fait Mutaftschiev et Temkin (page 29), la condition 51, à la suite d'autres considérations que nous avons exposées (page 21 et suivantes) devenant $\frac{n\Delta\psi}{kT_f} > 4$, (52)

$\Delta\psi = \psi_c + \psi_l - 2\psi_{cl}$ étant proportionnelle à l'énergie d'interface cristal-bain fondu sera évalué par

$$\Delta\psi = \frac{\sigma_c + \sigma_l - 2\sigma_{cl}}{2\sigma_{cl}} \quad \psi_f$$

ce qui, avec les données précédentes, nous donne $\Delta\psi = 8.75\ 10^{-14}$ ergs.
La condition nécessaire à l'existence d'une croissance par germination bidimensionnelle

$\frac{n\Delta\psi}{kT} = 6.43 > 4$ sera remplie.

La comparaison de ces théories, grossièrement quantitatives, avec l'expérience montre bien, d'après nous, que c'est bien l'énergie d'interface et non la chaleur latente de fusion, qui détermine le mode de croissance d'un cristal au contact de son bain fondu.
Ce travail nous a donné ainsi un certain nombre de résultats nous aidant à comprendre le mécanisme de croissance. Seulement, ce mécanisme de croissance est basé sur des modèles exploités par Jackson, Mutaftschiev et Temkin, qui n'ont de valeur qu'en tant que tels. Nous avons déjà pu remarquer qu'il

existe différentes façons d'utiliser ces modèles, ces différentes façons conduisant d'ailleurs parfois à des résultats contradictoires. Le problème reste donc entier dans la mesure où il nous est impossible d'observer directement l'interface cristal - bain fondu. Lorsque l'on voit le rôle joué par l'énergie interfaciale, il est certain que la connaissance de cette interface nous aidera beaucoup quant à la compréhension des phénomènes.

En faisant le bilan de ces expériences portant sur le cadmium, nous pouvons mentionner les résultats qui suivent :

a) Les conditions de propreté nous semblent avoir été poussées au maximum de ce que l'on pouvait obtenir actuellement.

Dans le cas où la surface serait contaminée, il ne nous apparaît pas que l'on puisse, dans l'état actuel des techniques utilisées, parler d'observations de croissance portant sur un métal propre.

b) Lorsque la cristallisation apparaît par la base, il est possible d constater un mouillage imparfait de la face {0001} du cristal.

c) La nucléation peut aussi avoir lieu à la surface. Nous n'avons jamais constaté de nucléation à l'intérieur du liquide.

d) La mauvais mouillage nous amène à trouver une énergie interfaciale plus de trois fois supérieure à celle admise par plusieurs auteurs pour la face la plus dense du cadmium.

Il semble que le problème puisse être éclairci si, comme nous l'avons dit plus haut, l'on pouvait connaître la manière dont on passe du réseau ordonné du cristal au désordre régnant dans le liquide. Beaucoup de phénomènes ne pouvant être étudiés directement étant l'objet de simulations, nous avons donc cherché un moyen d'obtenir par analogie une représentation de l'interface liquide-cristal. De telles représentations analogiques géométriques étant utilisées couramment dans le cas des cristaux, moins souvent mais utilisés quand même dans le cas des liquides, nous avons donc tenté d'utiliser un modèle géométriqu pour simuler l'interface sous certaines conditions.

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE PAR MODELE DE L'INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU D'UN CORPS SIMPLE

THEORIE DES LIQUIDES

Nous proposons donc de simuler l'interface liquide-cristal. Si la structure d'un cristal est plus ou moins connue, il n'en est pas de même pour la structure des liquides. Il serait alors possible d'admettre un modèle de liquide et d'essayer de simuler des types possibles d'interfaces avec le solide. Dans un premier stade, nous allons donc choisir parmi les modèles déjà proposés pour les liquides, celui qui conviendra le mieux à notre problème.

Les modèles proposés jusqu'ici sont des modèles auxquels on cherche à faire vérifier des données accessibles expérimentalement. Pour l'instant aucun de ceux-ci ne vérifie globalement toutes les mesures auxquelles on a pu procéder sur les liquides. Nous allons donc étudier quelques modèles de liquides afin de pouvoir rendre compte des qualités et aussi de faiblesses du modèle que nous choisirons pour simuler le liquide dans le cas de l'interface cristal-bain fondu.

Il existe deux sortes de modèles en général. Les uns font appel à des raisonnements abstraits reposant sur des probabilités et les autres sont le résultat de simulations expérimentales des liquides. Dans ce paragraphe, nous commencerons par traiter les premiers.

1°) MODELES CELLULAIRES

Dans ces modèles, nous considérons un système de N masses ponctuelles entre lesquelles s'exercent des forces centrales de courte portée. Nous supposerons, pour le liquide, que le mouvement thermique de chaque molécule a lieu à l'intérieur de cellules centrées sur les noeuds d'un réseau cristallin, c'est à dire que le liquide est un état localisé. Avec un tel modèle, la fonction de partition sera analogue à celle calculée par les expressions (3) et (6). On obtiendra pour fonction de partition par molécule :

$$Q_{cl} = \frac{2\Pi mkT}{h^3} \; e^{-\frac{U(o)}{2kT}} \; \nu_f \qquad (53)$$

expression analogue à (7), avec pour ν_f, volume moyen de vibration autour d'un noeud du réseau;

$$v_f = \int_{\text{cellule}} e^{-\frac{U-U_o}{k\,T}}\, dq_i \qquad (54)$$

U étant le potentiel de la molécule dans sa cellule et U_o dans le cas où cett dernière est au repos.

Le calcul du volume libre v_f, nécessite un certain nombre d'assertions dont la nature du réseau choisi et le potentiel à utiliser. Lennard-Jones et Devonshire[49, 50, 51, 52] sont partis d'un réseau de cellules empilées suivant un réseau c.f.c. Ils supposent qu'il existe, entre deux molécules, un potentiel d'énergie

$$u(r) = -u_o \left(2\left(\frac{r_o}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_o}{r}\right)^{12}\right) .$$

Pour une cellule donnée, on désigne par r/ la distance de la molécule, occupant cette cellule, au centre de cette dernière et par a_j la distance séparant le centre de cette cellule au centre d'une autre indicée par j. Le potentiel résultant, auquel sera soumis la molécule, s'écrira :

$$U(r) - U_o = \sum_i \frac{1}{2} \int_o^{\Pi} (u(\rho) - u(a_j)) \sin\theta_j \, d\theta_j$$

avec : $\rho^2 = a_j^2 + r^2 - 2a_j\, r \cos\theta_j$.

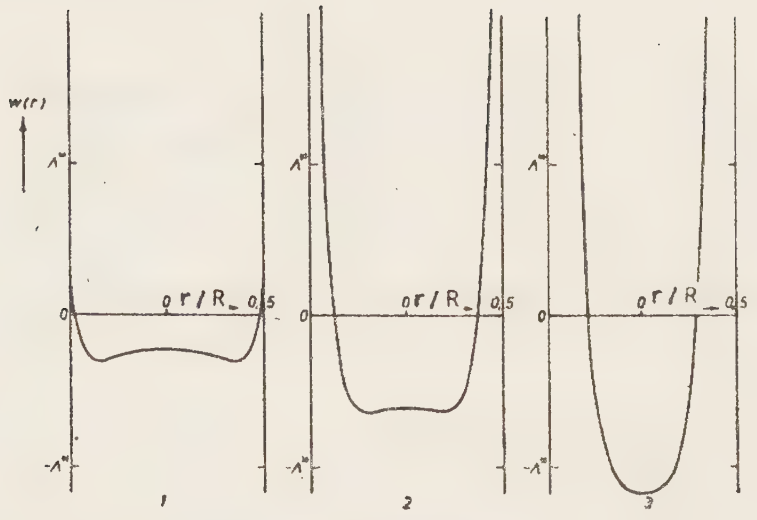
Pour m_i voisins d'ordre i :

$$U(r) - U_o = \sum_i m_i\, U(r, a_i) \qquad (55)$$

$$\text{avec } U(r, a_i) = \frac{1}{2} \int_o^{\Pi} (u(\rho) - u(a_i)) \sin\theta_i \, d\theta_i \qquad (56)$$

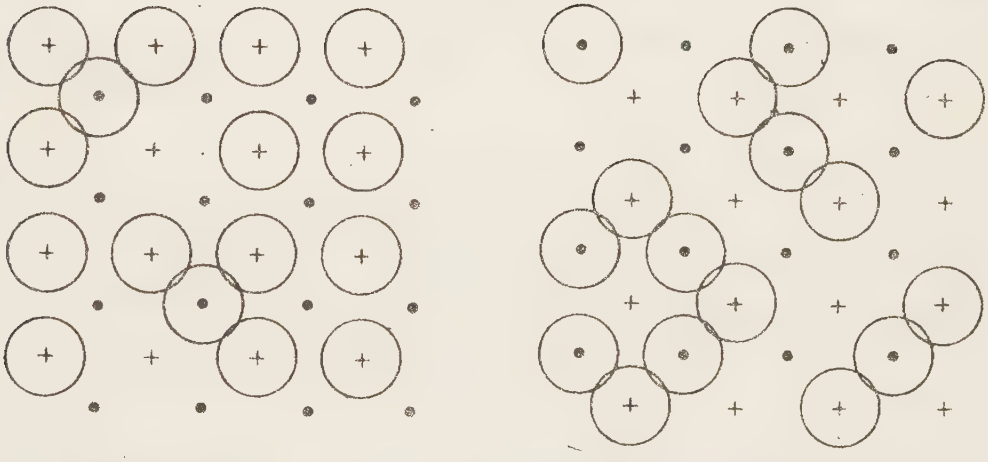
On peut utiliser ce même procédé pour calculer $U_o = U(o)$.

Lennard-Jones et Devonshire ont calculé ainsi le potentiel auquel est soumis une molécule dans sa cellule en supposant que ses premiers voisins sont distribués d'une façon isotrope sur la surface d'une sphère. Ces auteurs ont



Potentiel dans une cellule d'après LENNARD-JONES et DEVONSHIRE (reproduit de [51])

Figure 27



Les sites α sont représentés par des croix, β par des points et les atomes par des cercles.

a) Déplacements locaux mais ordre à longue distance.

b) Désordre, autant de sites α que β.

Figure 28

ainsi, suivant les cas, une ou plusieurs positions d'équilibre pour une molécule.

Il apparait clairement que le potentiel dépend ici du volume de la cellule et que plus le volume diminue, moins la molécule a de liberté. Au cas extrême, il n'y a plus qu'une seule position d'équilibre et nous sommes dans le cas d'un réseau cristallin. Le volume libre étant ainsi déterminé, on peut calculer la fonction de partition d'un fluide et en déduire les équations d'état dans divers cas (figure 27).

Il faut toutefois, remarquer que cette théorie ne tient pas compte des phénomènes de fusion, c'est pourquoi Lennard-Jones et Devonshire ont élaboré en même temps[53], une variante de cette théorie pour expliquer ce phénomène pour les liquides normaux.

Lennard-Jones et Devonshire abordent le phénomène de la fusion en considérant le solide comme ordonné et un désordre à longue distance pour le liquide. Nous verrons plus loin que ceci n'est pas en désaccord avec les résultats expérimentaux donnés par la fonction de distribution radiale. Toujours avec les considérations précédentes, on peut admettre que si la cellule est localisée sur les noeuds d'un réseau dans le solide, elle peut changer de position dans le liquide. Lennard-Jones et Devonshire immaginent un réseau d'atomes et de sites interstitiels imbriqués dont l'ordre peut disparaitre avec l'augmentation de la température. Nous noterons ces sites par site α et site β (figure 28).

Lennard-Jones et Devonshire ont donc modifié leur modèle initial en ajoutant un deuxième réseau de cellules vides au réseau de cellules occupées initialement. Ces cellules sont caractérisées dans le cristal par un potentiel fortement répulsif. En approchant du point de fusion, suite à l'augmentation de volume, leur potentiel diminue.

Au terme d'un calcul, que nous ne détaillerons pas ici, ces auteurs obtiennent une entropie de configuration supplémentaire, due au désordre. Ils en déduisent une énergie libre et une pression supplémentaires respectivement, A" et p", dues à ce désordre.

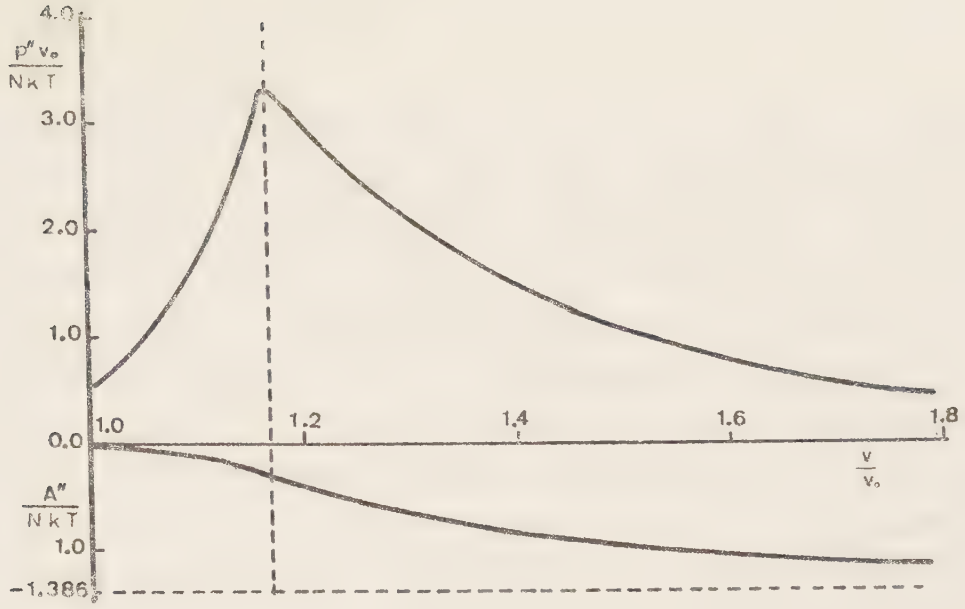


Figure 29

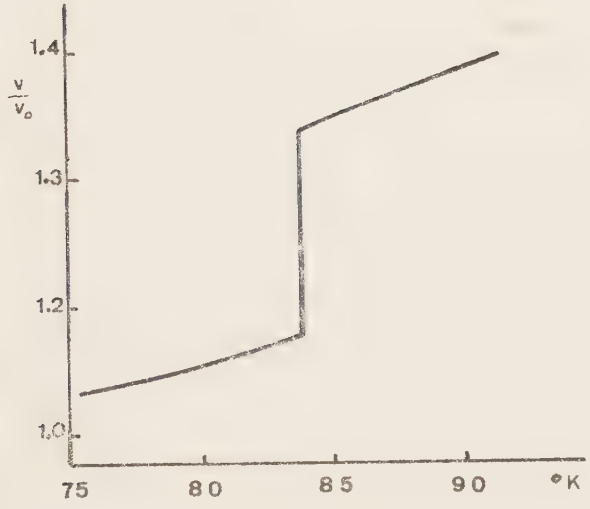


Figure 31

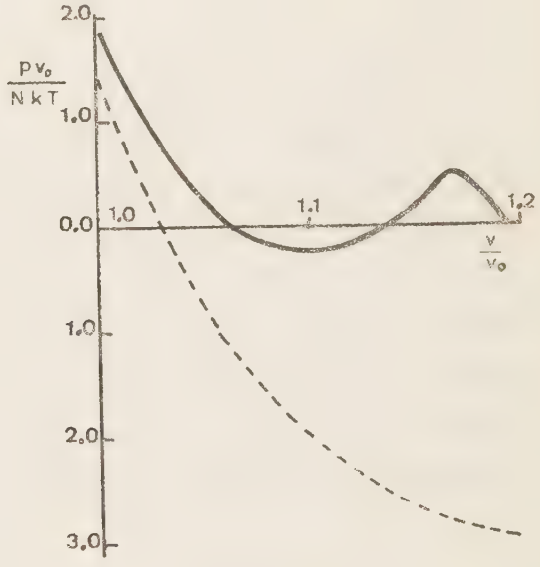


Figure 30

Figure 29 - Pression et énergie libre dûes au désordre lors du changement de phase cristal-liquide.La ligne pointillée verticale indique l'expansion volumique v/v_o pour laquelle l'ordre à longue distance disparaît.(d'après (53))

Figure 30 - Pression totale,pour la température de fusion de l'argon,en fonction du volume.La courbe en pointillé représente l'isotherme correspondant en ne tenant pas compte du désordre.(d'après (53))

Figure 31 - Isotherme de l'argon au voisinage du point de fusion.(d'ap (54))

En reprenant les définitions précédentes, ils définissent les variables réduites A', P', S'. La pression totale sera représentée par la somme des pressions partielles P = P' + P" et l'on fera de même pour l'énergie libre et l'entropie. Pour l'argon, à 83.8°K, Lennard-Jones et Devonshire ont obtenu les pressions et l'énergie libre partielle données par la figure 29 . La pression totale P = P' + P" est donnée par la figure 30 . A partir de ce travail, Gans[54] a tracé l'isotherme de l'argon à cette température (figure 31). En posant égaux les potentiels chimiques par molécule des états ordonné et désordonné à la température de fusion T_f, Lennard-Jones et Devonshire arrivent à déduire l'augmentation du volume spécifique due à la fusion qui, pour l'argon, est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

2°) THEORIE DES TROUS

D'autres auteurs[55, 56, 57, 58], admettent l'existence de trous dans le liquide, soit de cellules vides. Les trous ne forment pas, comme dans la théorie de la fusion de Lennard-Jones et Devonshire, un second réseau dont les cellules peuvent se mélanger au premier réseau. On a tout simplement, dans le réseau proposé initialement par Lennard-Jones et Devonshire, un certain nombre de cellules vides ; chaque atome aura donc un nombre de voisins moyen ym_i, y compris entre 0 et 1 lors du calcul de U(r) dans les relations (55) et (56). Cette théorie s'applique aux liquides en général et non seulement aux liquides simples. Nous ne nous intéresserons cependant qu'au dernier cas.

On suppose que les cellules sont choisies suffisamment petites et qu'elles ne sont pas toutes occupées ; le nombre de cellules contenant plus d'une molécule sera négligeable dans ces conditions. Aux hautes densités, le nombre de trous sera très faible et la théorie décrira plutôt un solide et aux faibles densités le calcul des valeurs critiques nous donnera des résultats dépendant beaucoup des approximations faites et différants sensiblement des données expérimentales.

Nous allons présenter les résultats obtenus par différents auteurs et rappelés par Münster[51] lors d'une étude bibliographique des liquides simples. Dans ce rappel, nous n'entrerons pas dans les détails des calculs.

a) Cernuschi et Eyring[55] considèrent que le volume d'une cellule est constant et égal à sa valeur dans le cristal, à température et pression nulles. Le volume libre est pris en approximation égal à celui obtenu lorsque toutes les cellules sont occupées.

b) Ono[56] fait les mêmes approximation, sauf pour le volume libre qui est évalué par interpolation linéaire entre les deux cas extrêmes : toutes les cellules voisines d'un atome sont soit pleines, soit vides.

c) Peek et Hill[57] déterminent le volume des cellules en minimisant l'énergie libre. Le volume libre pour toutes les cellules est prix approximativement égal au volume libre d'une cellule avec un nombre moyen de trous comme voisins.

d) Rowlinson et Curtiss[58] utilisent une variante de cette dernière approximation en améliorant le résultat dans l'évaluation du second coefficient du viriel.

Le caractère général de la courbe donnant le second coefficient du viriel se retrouve dans toutes les approximations. Il apparait que dans ce cas, le modèle apparait bien supérieur à celui de Lennard-Jones et Devonshire. On se retrouve cependant dans la situation inverse à la lecture du tableau donnant les valeurs critiques calculées à partir de ces théories dont aucune n'apparait alors comme pleinement satisfaisante.

	$\frac{P_c V_c}{k T_c}$	T_c	P_c	V_c
Valeurs moyennes pour : N_e, A, N_2.	0.293	1.28	0.119	3.15
Lennard-Jones et Devonshire	0.591	1.30	0.434	1.77
Cernuschi et Eyring	0.342	2.74	0.469	2.00
Ono	0.342	0.75	0.128	2.00
Peek et Hill	0.719	1.18	0.261	3.25

Grandeurs critiques calculées sur la base du modèle des trous (reproduit de (51) P. 35).

On voit que si l'on améliore certains résultats avec le modèle des trous c'est au détriment d'autres. Il ne semble pas qu'un progrès sensible ait été enregistré dans le domaine des liquides. D'autre part, ce modèle n'explique pas le phénomène de la fusion dans le cas des liquides. Il semble toutefois meilleurs que celui de Lennard-Jones et Devonshire dans le cas des faibles densités.

3°) MODELE DU TUNNEL

L'idée de base de cette théorie consiste à utiliser des cellules contenant plusieurs molécules. Ce modèle a été proposé et développé par Barker en 1960[59, 60].

L'ensemble est donc divisé en un faisceau de tuyaux parallèles, de longueur égale à la longueur du système. Le mouvement des molécules s'effectue le long d'une cellule unidimensionnelle et on ne tient compte que de l'interférence entre les molécules occupant le même tunnel. Au réseau c.f.c, on fait correspondre un réseau de prismes hexagonaux. Si l représente la distance entre deux molécules successives d'un même tuyau, r celle entre les axes de deux tuyaux voisins, le volume par molécule s'écrira :

$$\frac{V}{N} = \frac{\sqrt{3}}{2} r^2 l$$

En utilisant un potentiel de Lennard-Jones pour représenter l'intéraction entre deux molécules, on obtient de meilleurs résultats pour le calcul du volume et de l'énergie[59] ; le calcul des constantes critiques donne cependant des résultats beaucoup plus mauvais que ceux de Lennard-Jones et Devonshire. A la lecture des tableaux donnés par Barker[59], on voit que dans le cas du volume et de l'énergie, ce modèle correspond à un liquide alors que celui de Lennard-Jones et Devonshire correspond plutôt à un solide. Il apparait dans l'ensemble que ce modèle correspond assez bien aux fortes densités et moins bien aux faibles densités. Il faudrait en effet tenir compte des intéractions entre molécules occupant des tuyaux voisins.

4°) RESULTATS OBTENUS PAR LE MODELE CELLULAIRE EN GENERAL

Voici donc passées en revue les différentes théories reposant sur le modèle cellulaire. On a obtenu un certain nombre de résultats positifs, mais aucune de ces théories n'est pleinement satisfaisante. Lennard-Jones et Devonshire ont élaboré une théorie assez complète qui a donné beaucoup de résultats. Les autres chercheurs ont cherché à en pallier les défauts, notamment lors du calcul du deuxième coefficient du viriel qui était nul chez les premiers auteurs, mais ils n'abordent plus la fusion. A part la théorie de Lennard-Jones et Devonshire, les phénomènes mécaniques de la fusion des cristaux ne sont pas abordés ; les fluctuations locales de densité dans un liquide sont ignorées. Les résultats obtenus ne sont que macroscopiques. Pour notre problème, il serait intéressant d'obtenir des renseignements sur la structure géométrique locale dans le liquide au voisinage de l'interface : il faut reconnaitre que sur ce point nous n'avons guère progressé jusqu'ici.

5°) FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

Jusqu'ici, nous avons étudié des théories basées sur un concept de structure moléculaire présentant assez d'analogies avec celui de la théorie des cristaux : les molécules sont rangées dans l'espace, suivant un réseau, autour des noeuds duquel elles peuvent s'écarter légèrement.

Des expériences de diffusion de rayons X nous montrent que ce concept est tout simplement faux : la structure moléculaire d'un liquide n'a rien à voir avec un arrangement structuré.

On sait que l'intensité réduite des rayons diffusés par un liquide mono atomique peut se mettre sous la forme [61] :

$$s\, i(s) = 4\Pi\rho \int_0^\infty s\, g(s) \sin(sr)\, dr \qquad (57)$$

où $s = \frac{4\Pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$,

λ est la longueur d'onde du rayonnement,
Θ est l'angle entre les faisceaux primaire et diffusé,
N est le nombre d'atomes de l'échantillon,
a est le facteur de Thomson,
f est le facteur de diffusion atomique
et p le facteur de polarisation.
i (s) est défini par :

$$i(s) = \frac{I(0)\,R^2}{N\,I_o\,a^2 f^2 p} - 1$$

où I (Θ) est l'intensité diffusée mesurée à une distance R de l'échantillon et I_o l'intensité du faisceau primaire.

La fonction de distribution radiale, qui représente une densité de probabilité de trouver une molécule quelconque à une distance r d'une molécule donnée s'écrira :

$$G(r) = g(r) + 1 \qquad (58)$$

$$\text{avec : } rg(r) = \frac{1}{2\,\Pi^2 \rho} \int_o^\infty s\,i(s)\sin(sr)\,dr \qquad (59)$$

ρ désignant la densité du système en nombre de molécules par unité de volume.

A la suite de ce rappel, nous voyons que nous sommes en mesure d'obtenir la fonction de distribution radiale G(r), pour un liquide donné, à partir de données expérimentales. Les caractéristiques de cette fonction sont les suivantes :
- G(r) indépendante de la position de la molécule origine
- symétrie sphérique
- $G(r) \to 1$ pour $r \to \infty$.

Les propriétés thermodynamiques d'un liquide sont déterminées par sa fonction de distribution radiale ; par exemple si u_{ij} (r) représente l'énergie potentielle entre deux molécules distantes de r, l'énergie interne s'obtient alors sous la forme :

$$U = N \left(\frac{3}{2} kT + 2 \Pi\rho \int_0^\infty G(r)\, u(r)\, r^2\, dr\right.$$

et l'équation d'état :

$$PV = N \left(kT - \frac{2}{3} \Pi\rho \int_0^\infty \frac{\partial u}{\partial r}\, r^3\, dr\right)$$

Cette fonction de distribution radiale peut aussi être calculée à partir de données provenant de modèles cellulaires. Le modèle de Lennard-Jones ne donne pas un bon accord avec les données expérimentales cependant qu'avec celui de Barker on obtient un accord assez satisfaisant[59].

Cette fonction de distribution radiale constitue dans ce cas un test par lequel on peut rejeter définitivement un modèle de fluide. Elle nous permet aussi de distinguer un liquide d'un gaz, ce qui est important dans le cas d'un modèle.

Beaucoup de travaux ont été effectués à l'aide de G(r) pour étudier les gaz rares (liquides presque parfaits)

L'on a pu constater dans différents cas[62, 63] (argon et hélium) une diminution rapide du nombre des premiers voisins avec la température au voisinage du point de fusion.

Ce fait mérite d'être signalé, car nous verrons plus loin, dans le cas de modèles uniquement géométriques, où nous ne pourrons pas tenir compte de la température, que le nombre de premiers voisins obtenus est toujours supérieur aux mesures expérimentales. Nous voyons donc déjà la grande influence de la température sur la structure d'un liquide. Dans notre étude, nous ne considérons heureusement que des liquides en équilibre avec leur cristal, donc au voisinage de leur point de fusion.

6°) SIMULATION D'UN FLUIDE A L'AIDE DE METHODES DE MONTE CARLO

Une méthode expérimentale pour décrire un fluide peut consister en la simulation de ce dernier. Dans ce cas, on considère une enceinte cubique dans

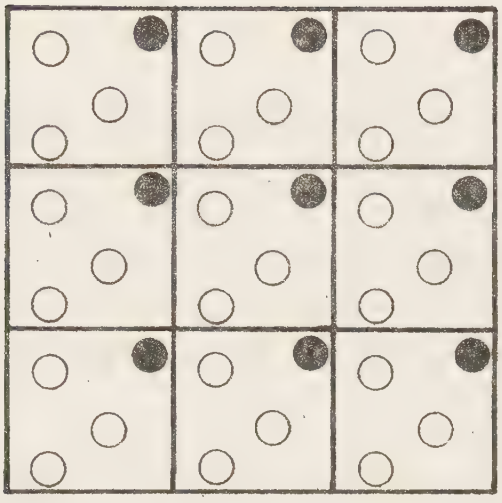


Figure 33

Condition aùx limites péricdiques dans la méthode de Monte Carlo. (Reproduit de 51)

laquelle se déplacent des sphères rigides. Le mouvement de chaque sphère s'effectue dans chaque direction suivant un processus aléatoire. Pour élimi l'influence des parois, chaque sphère sortant de l'enceinte est réintroduit par le côté opposé suivant la même direction (figure 33). On considère donc un motif reproduisant l'enceinte A sur chacune de ses faces. On montre faci lement que l'on a affaire à un processus stochastique qui est une chaine de Markov homogène.

Après un certain nombre de déplacements aléatoires des molécules occupant l'enceinte, on obtient une répartition au hasard que l'on peut étendre à un espace beaucoup plus important par le principe des images décrit plus haut. Il suffit alors de relever chacune des coordonnées. On prend une sphère origine et on classe chacune des autres dans l'intervalle Δr correspondant considéré. Si Δn est le nombre de distance correspondant à Δr, N le nombre total de particules,

$$G(r) = \frac{\Delta n}{\frac{N(N-1)}{2} 4\pi r^2 \Delta r}$$

sera la fonction de distribution radiale. On peut ainsi calculer la fonctio G(r) pour des fluides de densités différentes et introduire les potentiels d'intéraction adéquats entre les molécules. Le principal inconvénient de cette méthode provient du volume des calculs nécessaire pour obtenir un résultat correspondant bien à une distribution aléatoire des molécules. Nou avons vu (page 59) que le fait de se donner un potentiel énergétique entre deux sphères voisines permet de calculer l'équation d'état pour un ensemble tridimensionnel de sphères rigides.

Les résultats obtenus par Adler, Frankel, et Lewinson [64], M. Rosenbluth e A. Rosenbluth [65] et d'autres auteurs nous montrent des distributions corre pondant plus au point de fusion de l'argon qu'à son point de solidification Ceci provient du fait qu'il faut laisser un espace suffisamment grand pour que les sphères puissent se mouvoir. Leurs calculs utilisent un potentiel de Lennard-Jones. Cependant, ces auteurs ne prétendent décrire qu'un fluide formé de sphères rigides. Ce fluide nous semble plus près d'un gaz que d'un liquide au vu de G(r). Leurs résultats correspondent assez bien avec la réalité dans le cas de solides ou de gaz fortement comprimés.

Dans un autre ordre d'idées, Yvon d'une part, et Kirkwood d'autre part[51] ont essayé de calculer directement G(r). Ces auteurs montrent que G(r) peut être obtenu comme solution d'une certaine équation intégrale. La résolution de cette équation entraine toujours un certain nombre d'approximation. Kirkwood et Monroe-Boggs[66] ont donné une solution de cette équation en 1942 pour un potentiel de sphères rigides ($u(r) = 0$ pour $r > r_0$ et $u(r) = \infty$ pour $r < r_0$). Vu cette approximation assez grossière, on obtient un accord assez satisfaisant avec la réalité. Seulement, si la fonction de distribution radiale obtenue vérifie une des propriétés du liquide obtenu, elle ne nous en définit pas la structure.

D'autre part, la résolution de cette équation entraînant toujours un certain nombre d'approximation, il semble que cette méthode pour calculer G(r) ait été abandonnée au profit des méthodes de Monte Carlo, suite aux perspectives ouvertes par ces dernières avec les possibilités toujours plus croissantes ouvertes par les ordinateurs.

7°) MODELE GEOMETRIQUE DE BERNAL

Jusqu'ici tous les modèles étudiés ne nous rendent compte que des propriétés macroscopiques des liquides et aucun ne peut nous servir à construire une interface liquide-cristal possible. La transition entre les deux phases devant se faire sur quelques distances interatomiques, il s'avère utile de se représenter un modèle géométrique localement précis. C'est ce qui nous a amené à choisir un modèle de Bernal qui est constitué par des sphères rassemblées au hasard.

On fait ainsi l'hypothèse qu'un fluide est représenté par un ensemble de boules rassemblées sans aucun ordre. Cet arrangement de boules au hasard peut avoir différentes densités, en partant de l'arrangement non compact (qui a une densité de 81 % du réseau c.f.c. correspondant) à l'arrangement compact au hasard (qui atteint 86 % de la densité de ce réseau cristallin). L'arrangement compact est obtenu à partir de l'arrangement non compact en secouant les boules dans une enceinte afin de les tasser sans les déformer.

Si l'on désigne par ρ_c la densité du cristal et ρ_l celle du liquide, on remarquera que pour l'argon, à sa température de fusion, on obtient ρ_c/ρ_l égal à 0,87. Les molécules de ce gaz étant supposées sphériques, on peut penser que le modèle géométrique de Bernal[67] peut rendre compte de la réalité.

D'autre part, il a été montré que cet arrangement compact de sphères au hasard rend assez bien compte de la fonction de distribution radiale autour d'un atome. L'accord entre les valeurs calculées pour G(r) à l'aide de ce modèle et celles déterminées expérimentalement semble assez satisfaisant, à priori. Il ne faut pas oublier que lors de l'étude de la croissance d'une face, on considère un liquide à la même température que le cristal. On a montré d'autre part que ces courbes de distribution radiale sont très dépendantes de la température. D'autre part, Scott[68] montre que la position des pics de cette distribution est comparable avec les résultats expérimentaux (Henshaw[63] (argon), Kaplov, Strong et Averbach[69] (plomb)...).

Par ailleurs en utilisant un potentiel de Lennard-Jones, Bernal et Finney[70] ont évalué les chaleurs de fusion pour divers éléments (gaz rares) et ont trouvé un accord assez satisfaisant. Dans ce calcul ils ont assimilé la variation dénergie interne à la variation de l'enthalpie : ce qui revient dans leur cas précis à négliger la différence volumique entre le liquide et solide.

Pour étudier plus loin la structure du liquide, Bernal a comprimé des ensembles de sphères, en pâte en modeler, entre elles. Il a pu ainsi constater qu'il obtenait, en défaisant l'édifice, des polyèdres dont les faces avaient en majeure partie, une forme pentagonale. Bernal a obtenu en moyenne 13,66 faces par atome et 5,115 arête par face. Ces résultats avaient déjà été obtenu par le calcul par Coxeter[71] (13,56 et 5,115 respectivement). Il ressort de ceci que l'on n'est plus très loin du dodécaèdre pentagonal (Frank[72]) qui est une figure géométrique présentant une symétrie par rapport à un centre : seulement cette figure ne peut figurer dans un édifice ordonné sans admettre l'existence de trous.

En effet, il existe des trous dans ce modèle de liquide, qui de ce fait ne paraît pas incompatible avec le modèle proposé par Eyring.

Pour comparer le résultat avec celui obtenu par les méthodes de Monte Carlo, ces dernières présentent l'inconvénient d'être obligé de laisser trop d'espace libre afin de laisser les sphères rigides se mouvoir : le résultat est que l'on obtient des densités de fluides trop faibles. Par ces méthodes numériques on est bien parvenu à obtenir des fluides mais pas des liquides. L'inconvénient le plus important du modèle de Bernal à notre sens, réside dans le fait que dans le cas des métaux, il ne tient pas compte des faces électroniques. Pour les métaux ρ_l/ρ_c est de l'ordre de 0,91 alors que l'on n'obtient que 0,86 expérimentalement.

Seulement c'est le moyen dont nous disposons pour simuler un liquide au contact d'une face cristalline dont nous aurons construit le modèle. Le modèle d'interface que nous proposons correspondra certes plus aux cas des gaz rares qu'à ceux des métaux, mais dans la mesure où nous voulons simuler le problème d'une manière géométrique, nous utiliserons néamoins ce modèle. La principale objection viendra du potentiel de faces utilisé pour réaliser cet empilement compact au hasard : c'est celui provenant de la gravité, car on ne peut pas se construire le potentiel énergétique u(r) entre chaque sphère : mais la nature des forces utilisées n'entre pas en question lorsqu'il s'agit de répartir des sphères au hasard autour d'une autre. Il s'agit là d'un procéssus aléatoire et si on utilise plusieurs manières pour déterminer un arrangement au hasard, le résultat doit toujours être le même.

Une autre objection pourrait provenir du fait que le premier pic est trop élevé dans le modèle géométrique. Celà provient du fait que nous avons pris des molécules de même taille dans le solide et le liquide. Morell et Hildebrand[73] ont montré expérimentalement sur un modèle géométrique composé de sphères en suspension dans un fluide de même densité que ces dernières, que la valeur de ce premier pic décroit avec l'expansion imposée au modèle de liquide obtenu.

Nous pouvons ajouter, que dans le cas d'un liquide simple, le modèle de Bernal nous semble avoir plus de vraisemblance avec une réalité physique que tous les modèles cellulaires reposant sur un raisonnement abstrait où l'on ajuste des paramètres de manière à vérifier des résultats déjà connus tels que la fonction de distribution radiale.

II - ETUDE DE L'INTERFACE CRISTAL-LIQUIDE A L'AIDE DU MODELE DE BERNAL

1°) MODELE DE L'INTERFACE

Nous avons utilisé le modèle de Bernal pour simuler un liquide en contact avec une face cristalline. L'ensemble, constitué d'une multitude de sphères, comprend une partie cristalline représentée par un plan réticulaire construit à l'aide de sphères et une partie simulant le liquide. Cette dernière partie est un arrangement de boules distribuées au hasard, avec un maximum de compacité. Le liquide et le cristal étant mis en contact intime, nous pensons avoir une représentation géométrique approchée de ce que pourrait représenter l'interface entre un cristal monoatomique et son bain fondu.(104)

Nous prendrons un potentiel de Lennard-Jones pour évaluer l'énergie potentielle entre deux boules appartenant à l'édifice obtenu. Les indices i et j caractérisant deux atomes simulés, on désignera par r_{ij} la distance de leurs centres et par r_o la distance entre les centres de deux boules adjacentes (figure 34). L'énergie potentielle entre les atomes A_i et A_j s'écrira :

$$u_{ij} = - u_o \left(2\left(\frac{r_o}{r_{ij}}\right)^6 - \left(\frac{r_o}{r_{ij}}\right)^{12}\right) \qquad (60)$$

Pour déterminer l'énergie de cohésion en un lieu M quelconque de l'édifice considéré, nous procéderons de la manière suivante. Nous considérons un cylindre A de base circulaire parallèle à la surface de séparation I des phases et dont les génératrices sont perpendiculaires à cette surface (figure 34). Si l'on déplace le cylindre A à l'infini suivant un axe Oz perpendiculaire à (I), l'énergie potentielle entre les boules appartenant à A et toutes les boules de l'autre côté du plan (L), contenant (S) et par conséquent parallèle à (I), représentera l'énergie de cohésion relative à la surface S. Cette énergie divisée par (S) nous donnera l'énergie de cohésion E_c suivant le plan L au point M qui est le centre de (S) :

$$E_c = \frac{\sum_{ij} u_{kj}}{S} \qquad (61)$$

k indiçant les atomes de (A) et j les atomes situés en dessous de (L).

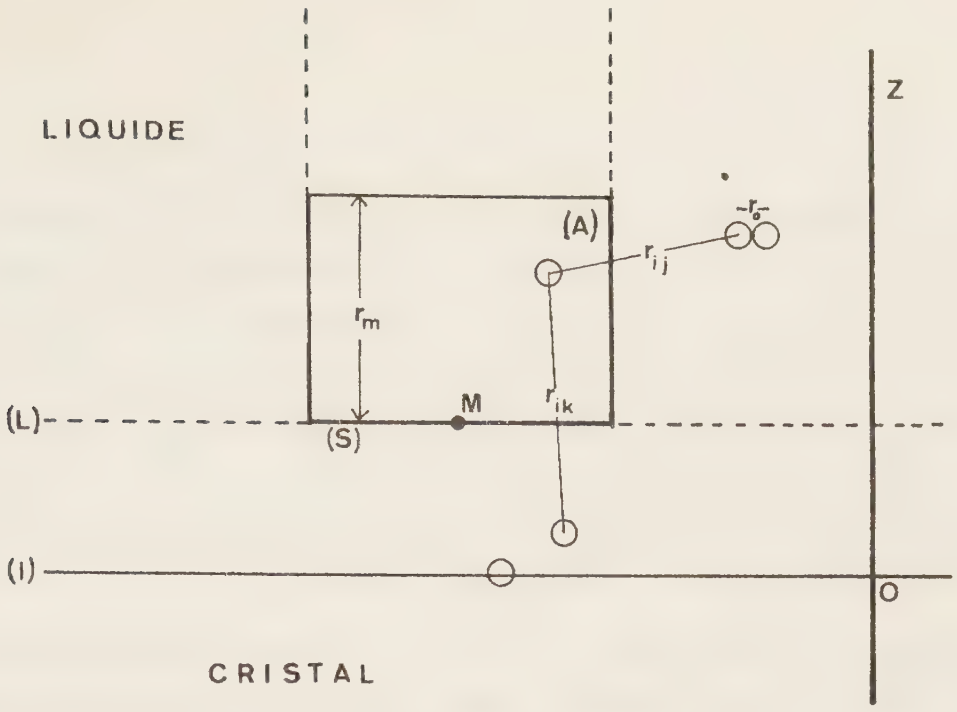


Figure 34 - Définition du cylindre (A) utilisé lors du calcul des énergies de cohésion.

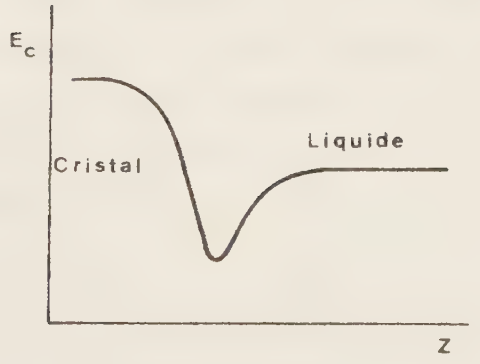


Figure 35

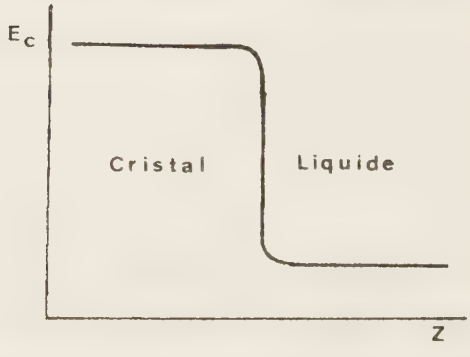


Figure 36

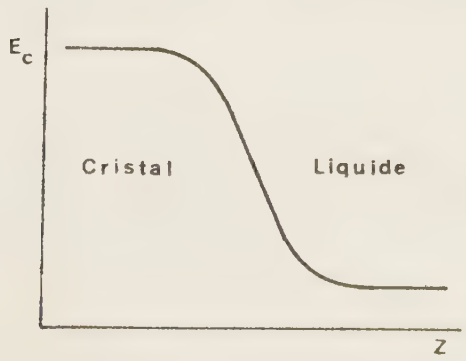


Figure 37

Pour effectuer un tel calcul, on dispose d'un échantillonnage fini. D'autre part, passé une certaine distance, $r_{ij} > r_m$, le calcul de u_{ij} n'apporte plus qu'une contribution négligeable dans E_c. On se limitera donc, quant aux termes pris en considération dans E_c, de manière à limiter la quantité de travail demandée à l'ordinateur à une valeur raisonnable. On prendra donc un cylindre A de hauteur r_m (figure 34) et on éliminera toutes toutes les boules, au dessous de L, situées à une distance supérieure à r_m de (A). Le nombre des boules, prises en considération dans chaque calcul, sera ainsi limité.

Pour une expérience donnée, on calcule E_c en fonction de la distance z à la surface de séparation I des deux phases simulées. Quand le plan L est loin du plan I, d'un côté ou de l'autre, la grandeur calculée est exactement égale à l'énergie de cohésion de chacune des phases. Si on suppose que les surfaces liquide et cristalline ne sont pas relaxées, cette grandeur est égale au double de l'énergie de surface de ces deux phases. Si le plan L coïncide avec l'interface I, E_c devrait être égale à l'énergie d'adhésion β définie page 11. Ce n'est pourtant pas vrai, car si on peut négliger la relaxation liquide-air et solide-air, il en va, tout autrement, pour le liquide au contact du solide, la structure de ce dernier devant imposer une structure particulière au liquide. Néamoins, si l'on admet que le travail de réarrangement est faible par rapport au travail de séparation E_c, on peut en approximation, identifier ce dernier avec l'énergie d'adhésion β et établir un rapport direct entre sa valeur et le mouillage de la face cristalline par le liquide à l'aide de la relation (34).

Vu les résultats expérimentaux relatifs au mauvais mouillage de la face {0001} du cadmium page 47, on peut s'attendre avec un modèle comportant une telle face en contact avec le liquide, à une courbe $E_c = E_c(z)$ passant par un minimum à l'interface I (figure 35), $\beta < 2\sigma_l$. Si le mouillage de la face cristalline est parfait ($\alpha = 0$, $\beta = 2\sigma_l$), l'allure de la courbe $E_c(z)$ sera celle de la figure 36.

Si le mouillage est plus que parfait ($\beta > 2\sigma_l$) la courbe sera celle de la figure 37. Il est cependant douteux qu'un tel cas soit réalisable à l'interface cristal-liquide d'un système d'un seul composé.

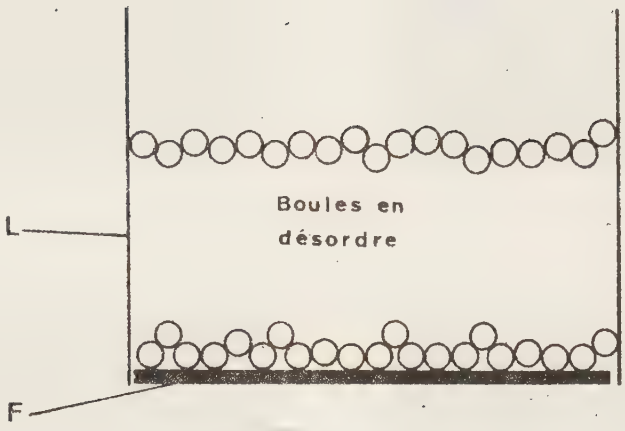


Figure 38

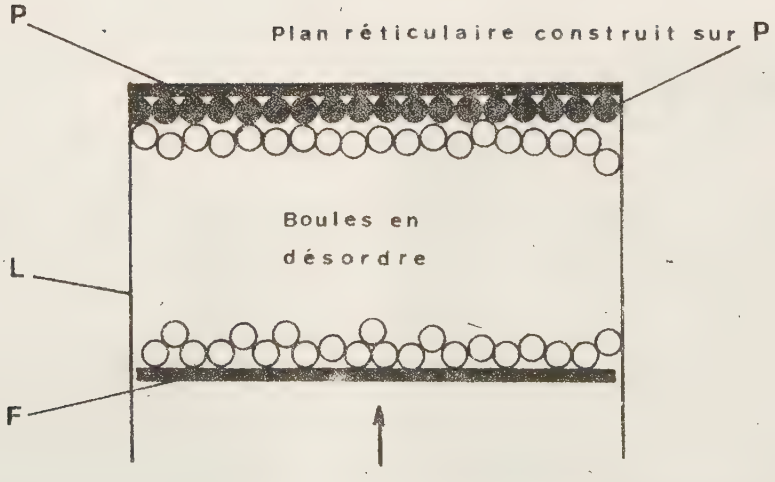
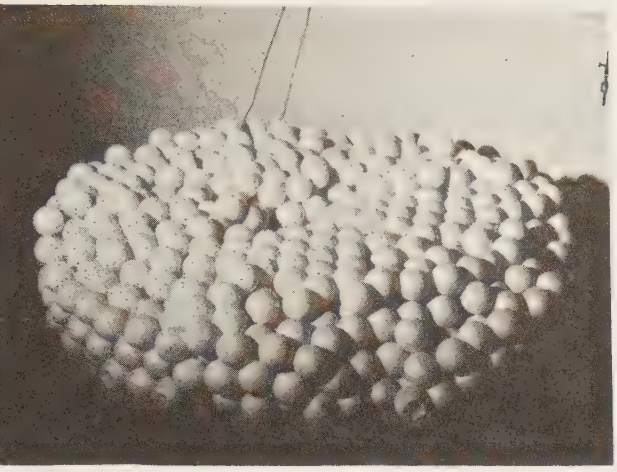
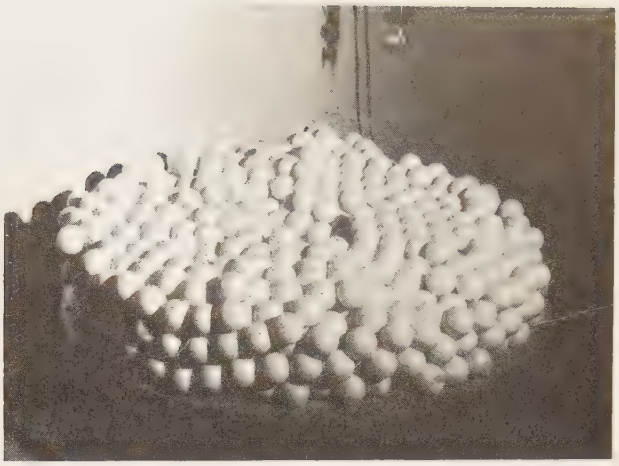
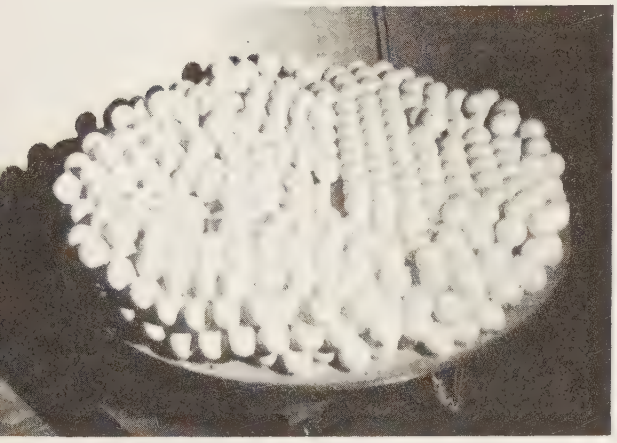
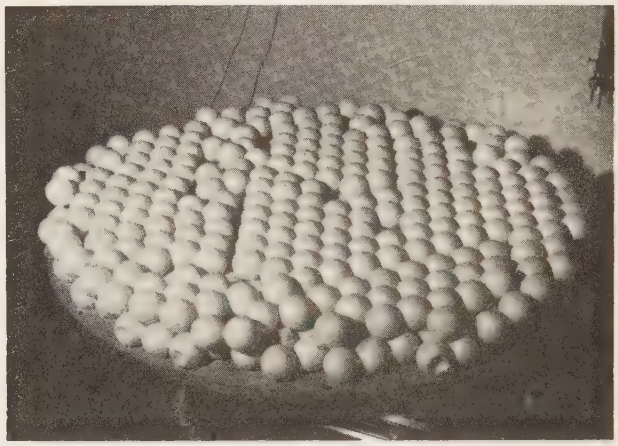


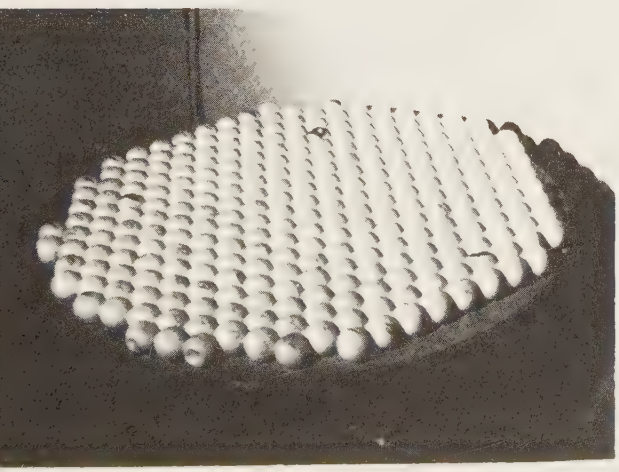
Figure 39

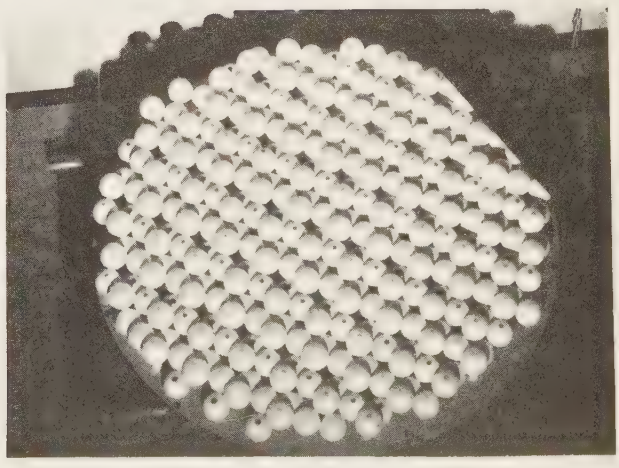












Face {0001}

Face {11$\bar{2}$4}

Figure 40 - Divers aspects de l'édifice de boules au cours des mesures.

2°) PROCESSUS EXPERIMENTAL

Avant de commencer les mesures il nous faut nous construire différents échantillonnages. Nous allons donc présenter ici la méthode par laquelle nous simulons l'interface et le procédé par lequel nous l'exploitons. Pour figurer le cristal nous construisons d'abord une face cristalline sur un plateau P. Cette face est formée d'environ 200 boules de ping pong assemblées entre elles (70 centimètres de diamètre).

Ensuite, nous mettons en vrac dans un cylindre, dont le fond F peut se déplacer parallèlement à lui même, quelques 2500 à 3000 boules. (fig.38)

Ensuite, comme l'indique la figure 39, nous fixons le plan réticulaire au haut du cylindre et amenons lentement la face construite au contact du liquide en faisant glisser le fond du cylindre parallèlement à lui même. Le but de cette manoeuvre est de mettre en contact la face étudiée avec la partie représentant le liquide avant qu'un arrangement n'ait le temps de se faire.

Si nous versons les boules sur la face cristalline placée au fond de la cuve, il s'avère qu'à la vitesse, qui n'est pas infinie, à laquelle tombent les boules, ces dernières ayant des degrés de liberté le long de la surface et ont le temps de se réarranger de manière à former des édifices ordonnés sur plusieurs couches. Le désordre ne se produit alors qu'assez loin de la surface. Nous ne sommes plus dans les conditions nécessaires à la simulation de notre phénomène.

Nous mettons donc la face cristalline et l'ensemble désordonné de boules contenu dans la cuve en contact et nous retournons la cuve ensuite. Il reste à enlever le fond mobile et secouer l'ensemble jusqu'à l'entassement maximal des boules. Nous augmentons au maximum le contact entre les sphères du liquide et obtenons une densité correspondant, comme nous l'avons signalé précédemment, à 86 % de celle de l'empilement du réseau hexagonal compact.

Cette distribution compacte de boules au hasard obtenue, nous immobilisons l'ensemble en versant de la colle. Lorsque l'amas de boules est bien collé, nous enlevons la chemise cylindrique L (figures 40) et il nous reste une

construction représentant une partie liquide au contact d'une face cristalline construite elle même sur le plateau P.

Le plateau P mesurant 70 centimètres de diamètre, seules les boules situées dans un cylindre A, de 30 centimètres de diamètre et 15 de haut et dont l'axe est situé assez près de celui de l'édifice cylindrique, sont prises en considération pour le calcul afin d'éviter les effets de bord. Il y a en effet tendance à une "nucléation bidimensionnelle" le long des parois, cet effet diminuant rapidement dès que l'on s'éloigne un peu de ces dernières. Ce fait a déjà été signalé par Knight[74] ; ce phénomène a été étudié en introduisant un plan rigide parmi les sphères simulant un liquide de Bernal. D'autres expérimentateurs utilisent des parois en tôle ondulée afin d'atténuer ce phénomène[68].

3°) MESURES

L'édifice réalisé est posé sur un appareil conçu pour mesurer les coordonnées de chacune des boules. Une fois les coordonnées d'une sphère mesurées, celle ci est décollée de l'ensemble ; on défait ainsi l'ensemble boule par boule de façon à mesurer toutes les coordonnées. L'appareil comporte trois mouvements linéaires, formant un trièdre trirectangle entre eux. Ces mouvements sont solidaires chacun d'un curseur se déplaçant le long d'un fil potentiométrique parcouru par un courant électrique. Afin d'éviter les erreurs provenant de variation de tension (bien que les potentiomètres soient branchés sur une alimentation stabilisée), on relève avant chaque mesure la valeur de la tension aux bornes des potentiomètres.

Pour chaque boule, on relève donc les valeurs de six grandeurs électriques. Nous obtenons ainsi les valeurs des trois coordonnées qui correspondent à des longueurs métriques : 20 millivolts par mètre. Il nous faut utiliser des tensions assez basses pour éviter un échauffement du fil potentiométrique de mesure, ce qui fausserait les résultats. Ce fil doit être tendu sans s'allonger de manière sensible lors de la mesure et doit présenter une certaine résistance.

Au cours d'une expérience, nous faisons 4000 mesures environ.

Il apparait souhaitable de pouvoir faire une grande série de mesures avec les mêmes potentiomètres. Il faut donc que ce fil présente une grande résistance mécanique à l'usure provoquée par le déplacement du cruseur. C'est pourquoi, nous avons été amenés à utiliser de la corde à pianc pour constituer la résistence des potentiomètres de mesure. Les autres fils résistants que nous avons essayés, s'allongeant immédiatement dès que l'on applique une tension mécanique à leurs extrémités, ne pouvaient nous garantir les qualités de fidélité nécessaires à une mesure.

Les mesures faites au moyen d'un voltmètre numérique sont enregistrées et perforées sur cartes. Le calcul de l'énergie de cohésion a lieu ensuite sur un ordinateur de grande capacité (mémoire centrale et vitesse de calcul). A titre de vérification, nous avons aussi procédé au calcul de la fonction de distribution radiale afin de tester le liquide obtenu. Les résultats obtenus confirment sensiblement ceux obtenus par Bernal[67] et Scott[68].

4°) DEFINITION DES PARAMETRES DE CALCUL-ERREUR

Pour effectuer les calculs, nous avons pris pour paramètres dans le potentiel de Lennard-Jones (équation (60)) les valeurs $u_o = 2.10^{-13}$ ergs et $r_o = 2.10^{-8}$ centimètre .

Pour se faire une idée de l'ordre de grandeur des résultats que nous devons obtenir on peut évaluer grossièrement l'énergie de cohésion dans le cristal. Si on prend pour surface S (définie figure 34) une maille hexagonale et si l'on se limite aux voisins d'ordre 4, la somme E_c définie par l'équation comportera :

3	voisins	d'ordre	1	de	distance	intératomique	r_o
3	"	"	2	"	"	"	$\sqrt{2}\, r_o$
18	"	"	3	"	"	"	$\sqrt{3}\, r_o$
6	"	"	4	"	"	"	2

pour un réseau hexagonal compact.

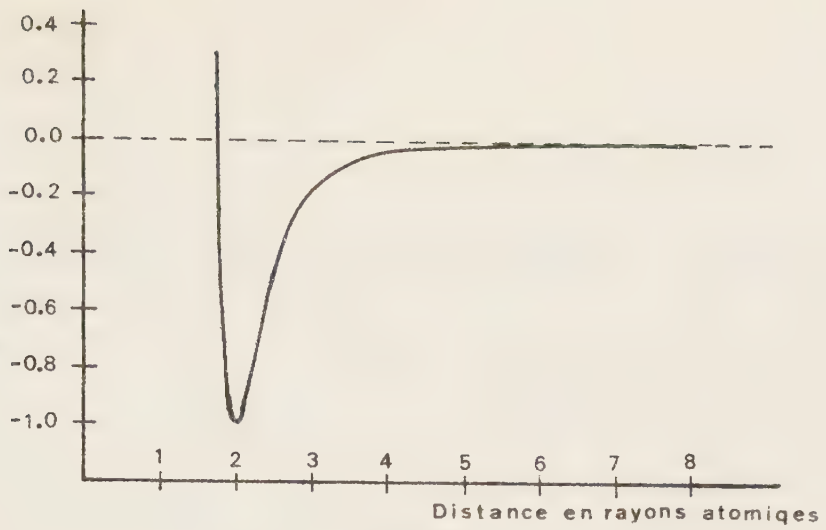


Figure 41 - Potentiel de Lennard-Jones .

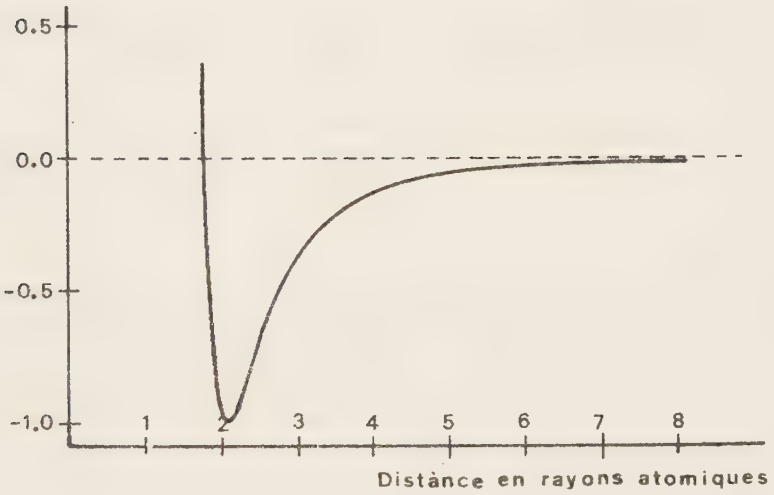


Figure 42 - Produit du potentiel de Lennard-Jones par r^2 .

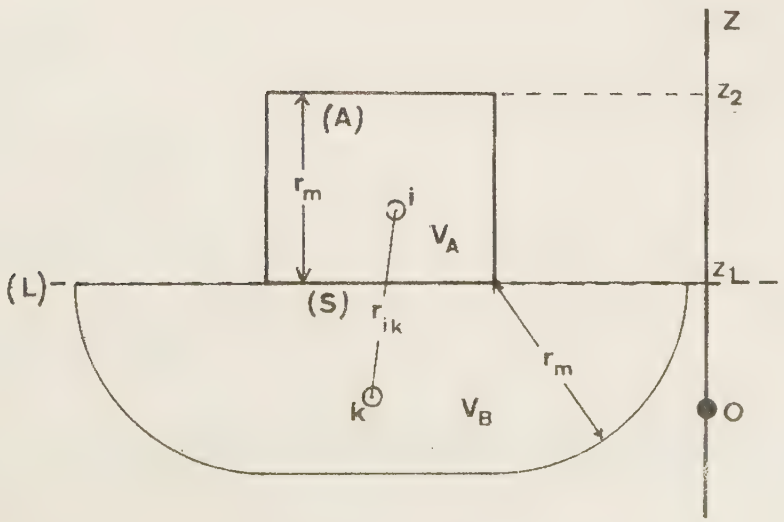


Figure 43

Les figures 41 et 42 représentent respectivement le potentiel de Lennard-Jones défini précédemment à une distance r et le produit de ce potentiel à cette même distance par la surface de sphère de rayon r. Au vu de ces courbes, on peut se rendre compte de la vitesse de convergence des termes de la relation (61) , et constater que l'on a déjà ainsi une approximation grossière de l'énergie de cohésion E_c dans le cristal en se limitant à deux distances intératomiques pour un réseau hexagonal compact. On obtient ainsi E_c = 2995 ergs/cm^2. C'est à dire que nous devrions obtenir une énergie de cohésion, dans le cristal, de l'ordre de 3000 ergs/cm^2.

Nous pouvons de même, déterminer approximativement d'avance l'énergie de cohésion dans le liquide. E_c donné par la relation 61 s'écrit :

$$E_c = \frac{1}{S} \sum_i \sum_k u(r_{ik})$$

en utilisant les notations de la figure 43. Si on introduit le volume d'occupation moyen $\bar{v}$ d'une boule et $\bar{u}(r)$ la densité d'énergie potentielle :

$$\bar{u}(r) = \frac{u(r)}{\bar{v}}$$

L'énergie de cohésion s'écrit :

$$E_c = \frac{1}{S} \sum_i \int_{V_B} \bar{u}_i(r)\, dV_B$$

En introduisant ρ la densité de boules par unité de volume :

$$E_c = \frac{1}{S} \int_{V_A} \left| \int_{V_B} \bar{u}(r)\, dV_B \right| \rho\, dV_A$$

ce qui s'écrit en posant $dV_A = S\, dz$

$$E_c = \int_{z1}^{z2} \left| \int_{V_B} \bar{u}(r) dV_B \right| \rho\, dz \quad . \qquad (62)$$

Ce calcul n'a de sens que dans une phase homogène bien entendu. L'équation

(62) doit nous permettre de relier l'énergie de cohésion dans le cristal E_{cc} à celle trouvée dans le liquide E_{cl}.

Dans notre cas, nous avons entre le liquide et le cristal un rapport de densité de 0.86. On en déduit donc le même rapport pour les densités d'énergie u(r) correspondantes, soit en définitive on devrait trouver sensiblement :

$$\frac{E_{cl}}{E_{cc}} = 0,74 \quad .$$

Nous devons donc nous attendre à obtenir approximativement un tel rapport pour les énergies de cohésion dans le liquide et dans le cristal. Nous n'avons pas la prétention de donner des résultats précis par ces calculs, mais seulement de fixer l'ordre de grandeur des résultats que nous devrions nous attendre à trouver.

Dans ce calcul préliminaire, nous nous sommes limités à deux distances interatomiques. Dans les calculs effectués sur ordinateur, nous nous limiterons cette fois-ci à quatre distances interatomiques, ceci afin de limiter la quantité de travail demandée à l'ordinateur, le temps de calcul augmentant suivant une loi proportionnelle à r^4. Pour apprécier l'erreur faite, par défaut d'ailleurs dans tous les cas, nous partirons de l'expression :

$$E_p(x) = \sum_{\substack{k \text{ fixé} \\ r_{ik} < x r_o}} u_{ik}(r_{ik}) \simeq \int_{r_o}^{x r_o} \rho \bar{u}_k(r)\, 4\pi r^2\, dr$$

Nous pouvons prendre $E_p(10) \simeq E_p(\infty)$, vu la rapidité avec laquelle converge le potentiel de Lennard-Jones. D'ailleurs au dessus de cette valeur, les erreurs de chute rendent les calculs inutiles.

Nous obtenons :

$$\frac{E_p(4)}{E_p(10)} > 0.98 \quad .$$

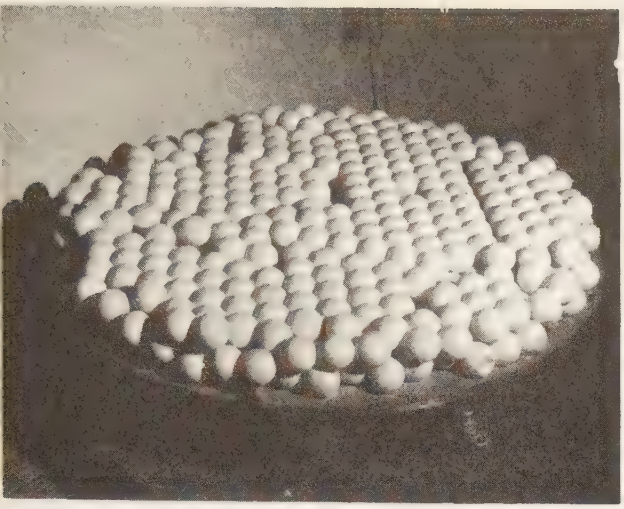
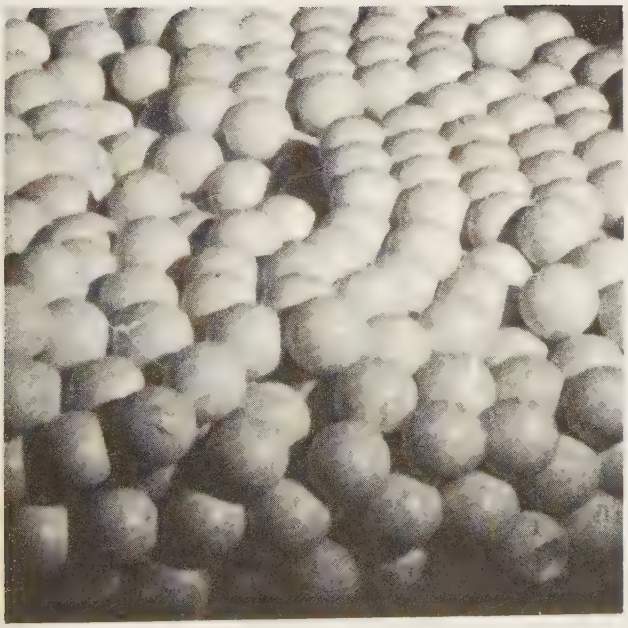


Figure 44



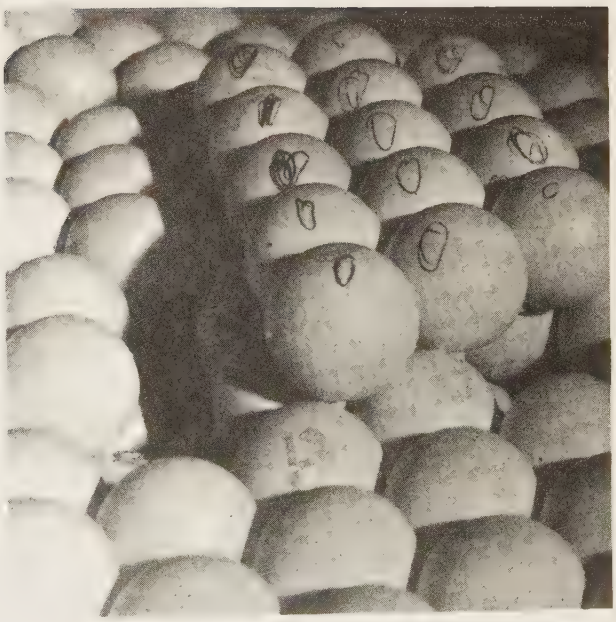


Figure 45

Nous pouvons donc apprécier à 2 % l'erreur faite en nous limitant à quatre distances interatomiques. Ceci est sans importance pour nous, qui nous intéressons surtout à l'allure du phénomène, vu que cette erreur ne se produit que dans un seul sens, c'est à dire par défaut.

5°) INTERFACE {0001}-LIQUIDE

Nous avons commencé par étudier cette face afin de nous rendre compte du rôle joué par la configuration géométrique supposée de l'ensemble lors du mauvais mouillage des faces denses. Au cours du démontage de l'édifice, on a déjà pu constater que, au contact de la face cristalline, les boules se répartissent en deux catégories : celles qui s'adsorbent en une position prolongeant le réseau cristallin suivant un réseau hexagonal compact (nous dirons qu'elles sont en sites A) et celles correspondant à la prolongation d'un réseau cubique face centrée (ces positions seront dites en sites B) (fig.44). Il apparait déjà sur cette figure, que l'incohérence des sites A et B va amener à des accidents lors de la rencontre d'îlots ordonnés. On peut constater figure 45 que ces ilots donnent naissance à des ambryons de réseau tridimensionnels se prolongeant un peu dans le liquide. Les accidents consécutifs à la rencontre de deux réseaux incohérents donnent naissance à des "tranchées" se prolongeant dans le liquide sur quelques distances interatomiques et parallèlement à l'interface sur plusieurs distances.

Le désordre parfait entre les boules apparait après une dizaine de distances interatomiques. Les trous constatés au voisinage de la surface ont une influence sur l'énergie de cohésion : c'est justement là où l'on obtient une diminution de la densité des boules que l'on obtiendra un minimum. On constatera donc figures 46 et 47 que l'énergie de cohésion étant plus faible à l'interface que dans le liquide, on doit donc s'attendre à un mouillage imparfait de la face cristalline par le liquide.

Nous voyons donc que le calcul de l'énergie de cohésion confirme les prévisions auxquelles on pouvait s'attendre[76] en ne considérant que la configuration géométrique de l'édifice. Nous avons pu constater qu'environ 50 % des boules en contact avec le plan cristallin sont en positions d'adsorption. D'autre part il n'y a aucune raison pour que celles ci ne soient pas réparties une moitié en sites A et l'autre en sites B.

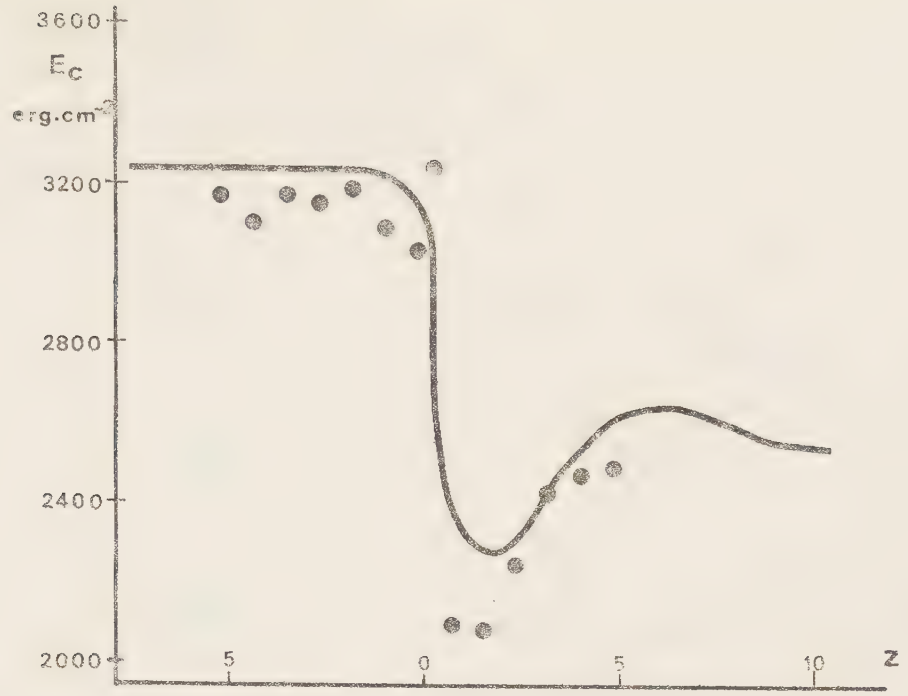


Figure 46

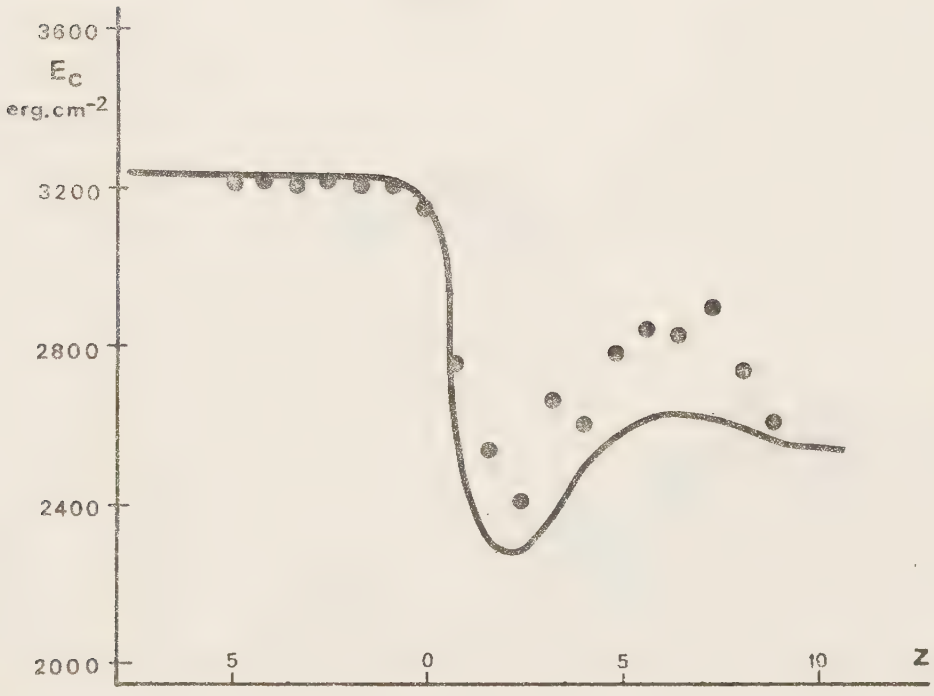


Figure 47

INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU DANS LE CAS D'UNE FACE (0001).

Valeurs obtenues lors du calcul de l'énergie de cohésion pour deux mesures différentes - En trait plein,on a tracé une courbe résultant de huit mesures d'après l'histogramme de la figure 49.

Les abscisses Z sont exprimées en diamètres atomiques.

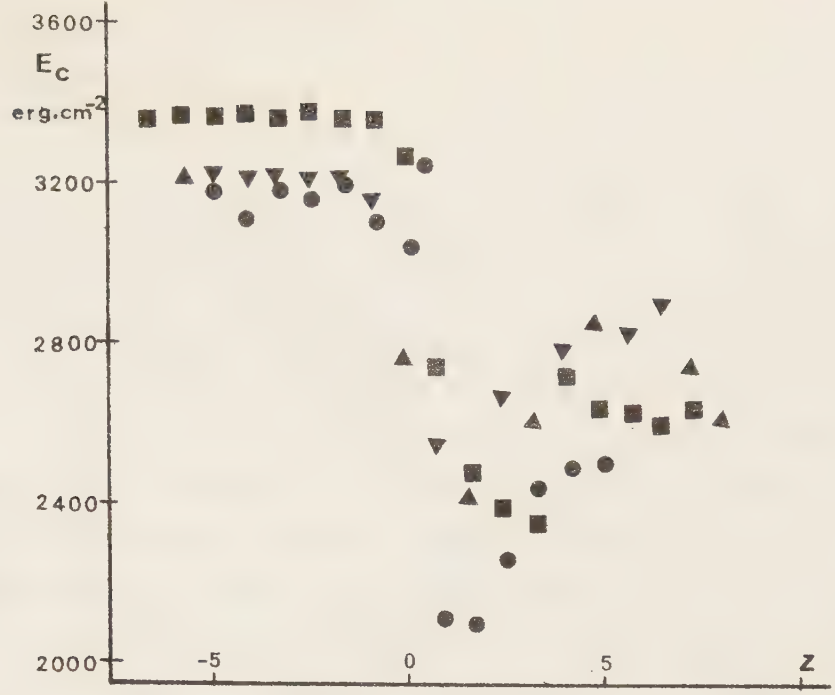


Figure 48

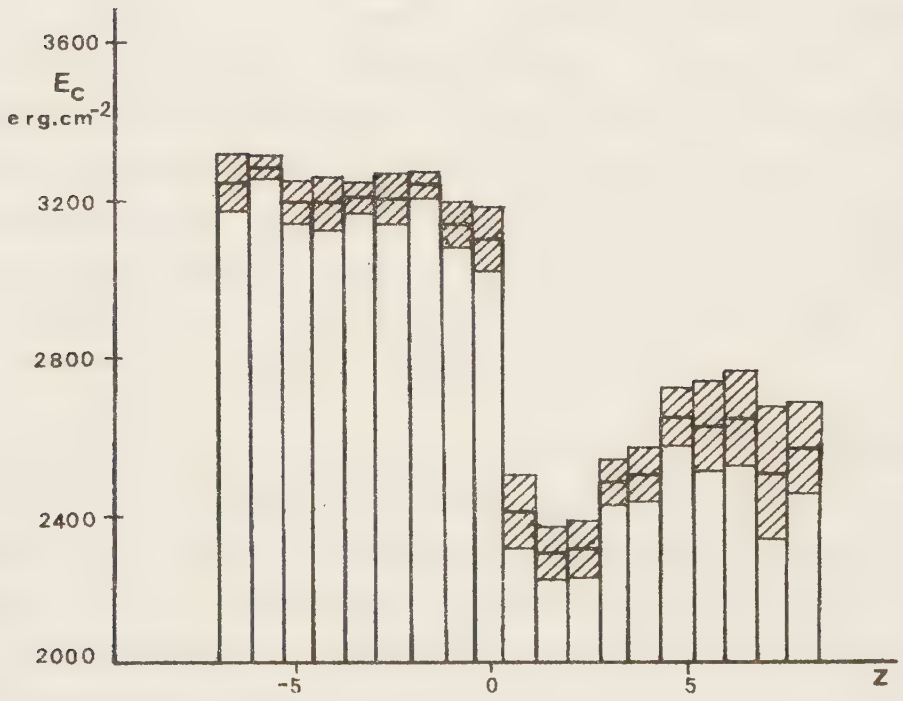


Figure 49

INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU DANS LE CAS D'UNE FACE (0001).

Figure 48 - Superposition de trois mesures différentes de l'énergie de cohésion.

Figure 49 - Histogramme résultant de huit mesures différentes.Les surfaces hachurées donnent une idée de la dispertion obtenue.

Les abscisses Z sont exprimées en diamètres atomiques.

Cependant, vu le caractère aléatoire du processus utilisé il nous est naturellement impossible d'obtenir (figures 46 et 47) un phénomène parfaitement reproductible, si ce n'est que l'allure de ce phénomène qui l'est. La superposition de mesures différentes n'aura pas beaucoup de sens vu la petite dimension de la surface S (figure 48) qui ne correspond qu'à la surface d'une trentaine de boules : la structure locale du "liquide" obtenu a beaucoup d'influence pour le calcul d'un point de E_c. Dans la mesure où nous avons beaucoup de fluctuations locales dans le liquide, et que les phénomènes de mouillage étudiés ont une allure macroscopique, il n'y a que les moyennes résultant d'un grand nombre d'expériences qui peuvent nous servir dans l'évolution des paramètres macroscopiques liés au mouillage. Nous avons représenté sur la figure 49 un histogramme provenant de plusieurs expériences. Nous avons pris pour origine la position de l'interface d'une part et la valeur moyenne de l'énergie de cohésion dans le solide d'autre part. Sur cette courbe nous avons reporté la dispersion liée à la mesure d'une part et pour chaque classe le nombre de mesures y entrant. Vu le petit nombre de mesures (en moyenne cinq points par classe) la dispersion est relativement grande, mais nous pourrions encore l'atténuer en faisant un très grand nombre de mesures (elle diminue suivant une loi en $1/\sqrt{N}$, N étant le nombre de points par classe). Il est possible ainsi de diminuer cette dispersion en travaillant sur un échantillonnage beaucoup plus grand, mais ce n'a pas été le cas ici pour des raisons techniques.

On peut toutefois remarquer sur la figure 48 que le minimum résultant d'une diminution de la densité à l'interface est bien marqué et que les moyennes y apparaissent comme significativement différentes avec une sécurité assez grande lorsque l'on se déplace normalement à l'interface. Il est vrai que l'on peut approximer la répartition des valeurs trouvées dans ce cas par une distribution gaussienne centrée autour de la moyenne.

On peut en approximation identifier ce minimum de E_c à l'énergie d'adhésion β à l'interface. D'autre part on peut identifier E_c, dans le liquide, au double de l'énergie de surface du liquide et déduire l'angle de contact α entre le liquide et la face cristalline par la relation (34). Naturellement en effectuant ce calcul, nous supposons négligeable l'effet de la surface sur la structure du liquide à proximité de l'interface. Il faudrait en effet

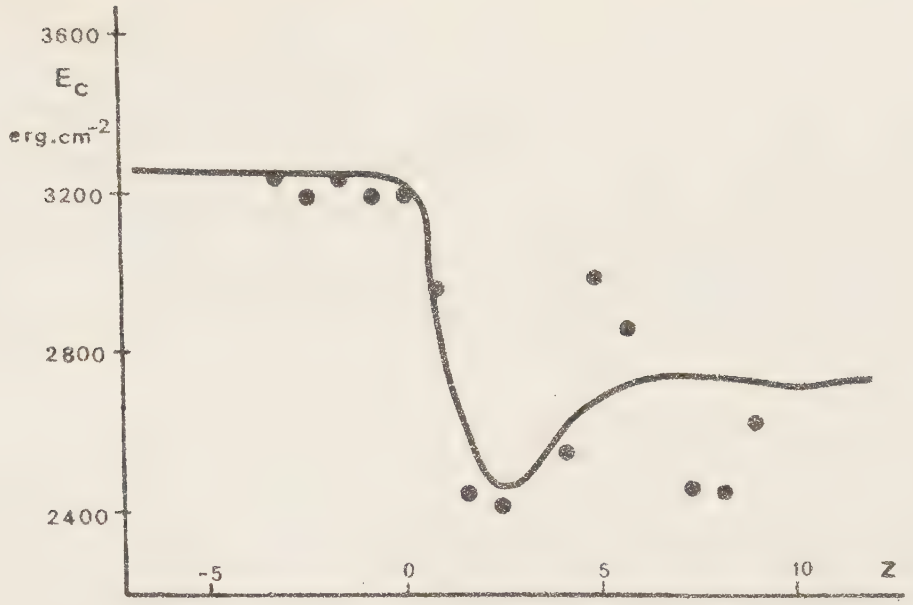


Figure 50

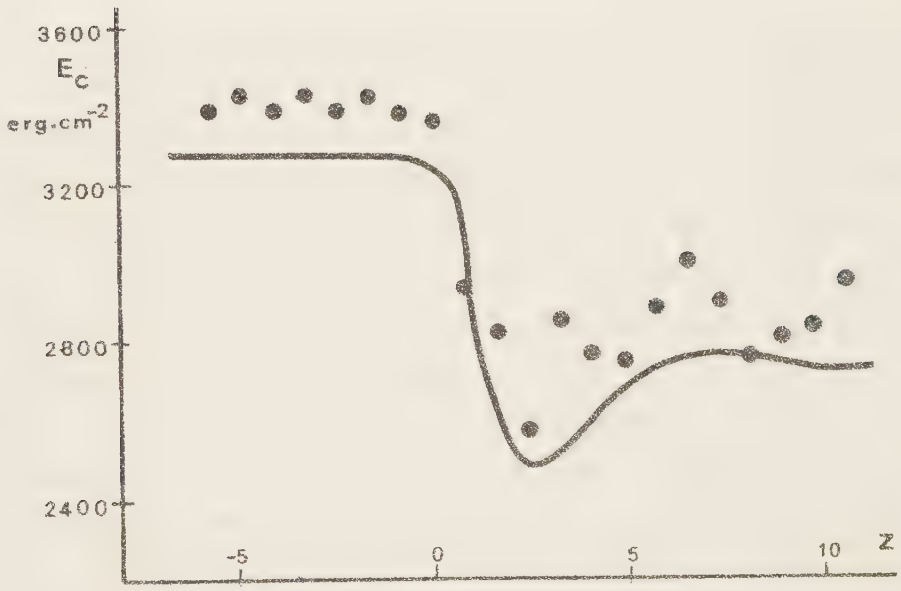


Figure 51

INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU DANS LE CAS D'UNE FACE (0001) TRAVERSEE PAR UN GRADIN

Ce cas est analogue à celui des figures 46 et 47, mais avec un gradin monoatomique ajouté sur la face de base du cristal à l'interface.

Les abscisses Z sont exprimées en diamètres atomiques.

pour obtenir en toute rigueur l'énergie d'adhésion entre le liquide et le cristal, tenir compte de la variation de l'énergie potentielle due au réarrangement des boules dans le liquide. La densité de ce dernier varie de l'interface à l'intérieur du liquide. On obtient cependant pour l'angle de contac une valeur correspondant voisine de ce que nous avons observé dans le cas du cadmium.

Pour des valeurs expérimentales de E_c = 2600 ergs/cm^2 dans le liquide et β = 2200 ergs/cm^2, on obtient un angle de contact d'environ 45 degrés. Sa valeur ne peut être considérée comme une mesure vu les approximation, dont la principale est la densité du liquide par rapport au solide qui correspond mieux ici à un liquide parfait tel que l'argon qu'à un métal. Nous reviendron plus loin sur ce problème.

6°) ROLE JOUE PAR UN GRADIN MONOATOMIQUE SUR LA FACE {0001}

Pour nous faire une idée du rôle joué par une lisière et aussi sur la rugosité, nous avons pensé utiliser un gradin monoatomique construit sur une face de base d'un réseau hexagonal compact. Nous avons, comme pour le cas précédent calculé l'énergie de cohésion E_c successivement en différents points en partant du cristal vers l'intérieur du liquide, toujours suivant une direction normale à l'interface passant par le gradin. Là, on a pu tout de suite, constater que le gradin apportait des perturbations à quelques distances interatomiques de l'interface (figures 50 et 51). On peut remarquer que ces perturbations ne se produisent pas à une distance donnée du gradin, mais à différentes distances. De même si on calcule une courbe E_c toujours suivant une direction perpendiculaire à la face de base, mais en évitant le gradin, on ne retrouve pas la courbe correspondant à la face {0001} : les perturbations se font sentir dans toutes les directions et pas seulement suivant une direction perpendiculaire à l'interface.

Dans ces conditions, les figures 50 et 51 n'ont de signification que pour des endroits bien localisés du liquide. Comme pour le cas précédent, la compilation de mesures provenant d'un grand nombre d'expériences a plus de sens pour l'évaluation globale des effets dus à un gradin monoatomique qu'une mesure isolée. Nous voyons même (figure 52) qu'il existe sur l'his-

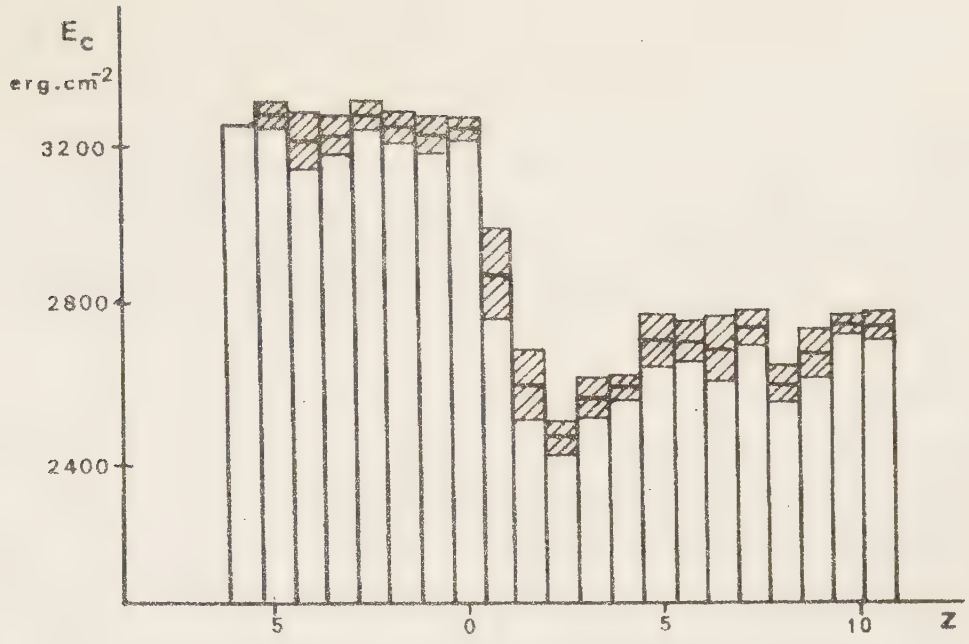
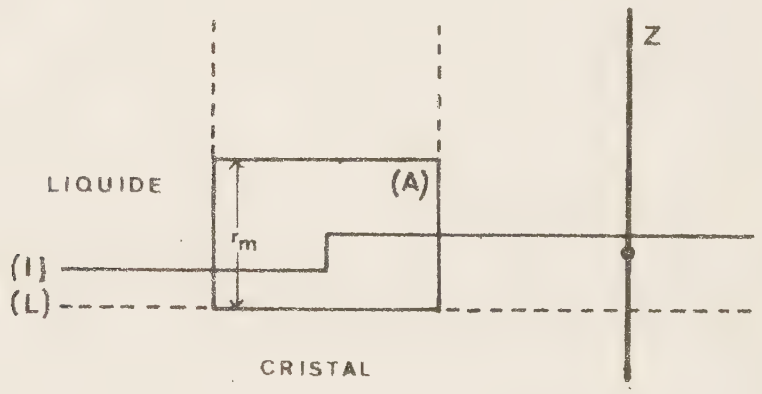


Figure 52 - Histogramme résultant de sept mesures de l'énergie de cohésion dans le cas d'une face (0001) traversée par un gradin. Les surfaces hachurées donnent une idée de la dispersion obtenue.

Figure 53



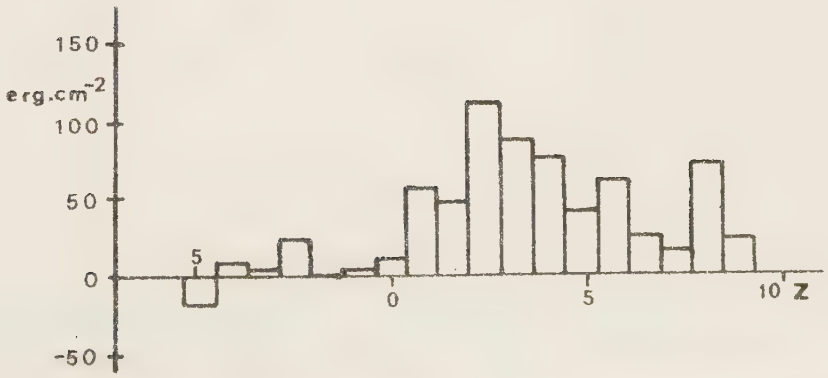


Figure 54 - Différence d'histogrammes donnant une estimation approximative de l'énergie de lisière pour un gradin monoatomique.

Les abscisses Z sont exprimées en diamètres atomiques.

togramme un palier intermédiaire à l'interface. La dispersion autour de ce point nous montre bien que ce n'est pas hasard, mais bien un palier résultant de l'existence du gradin. D'autre part, le minimum à l'interface est beaucoup moins prononcé que sur l'histogramme précédent.

A la suite de ces constatations, on peut chercher à évaluer le rôle joué par la lisière formée par un gradin. On peut penser que l'histogramme de la figure 52 résulte de plusieurs effets. D'abord il rend compte de la mesure de E_c sur deux demi-faces {0001} décalées entre elles d'une distance interréticulaire, la surface S définie sur la figure 34 étant partagée en deux parties égales par le gradin lorsqu'elle traverse l'interface (figure 53). L'histogramme correspondant à cette mesure peut être obtenu en faisant la moyenne de deux histogrammes donnés par la figure 49 et décalés entre eux d'une distance interréticulaire. Ensuite, l'histogramme de la figure contient l'effet linéaire propre dû au gradin sur la distribution des sphères dans le liquide. On peut obtenir cet effet en faisant la différence entre le nouvel histogramme obtenu et celui correspondant à la mesure de l'énergie de cohésion lorsqu'il existe un gradin monoatomique. On aboutit ainsi à la figure 54 .

Les atomes adsorbés le long d'un gradin sont en effet liés à cinq premiers appartenant au cristal et non à trois comme lorsqu'ils sont en position d'adsorption sur une face plane. On peut ainsi remarquer, que le gradin apporte à l'énergie de cohésion de l'ensemble ainsi qu'à l'énergie d'adhésion du liquide sur le cristal, une contribution positive. L'effet de cette contribution s'étend assez loin dans le liquide. Ce calcul n'est qu'approximatif, car l'effet du gradin se faisant sentir dans toutes les directions autour du gradin, il faudrait pouvoir procéder à des mesures de E_c avec de très grandes surfaces S (définies figure 34), donc disposer d'échantillons très étendus.

Cet effet devrait se répercuter sur les valeurs de l'énergie libre spécifique de lisière dans le système cristal-bain fondu.

L'effet résultant étant de l'ordre de grandeur de la dispersion sur les histogrammes des figures 49 et 52, il ne semble pas qu'il puisse être

Figure 55

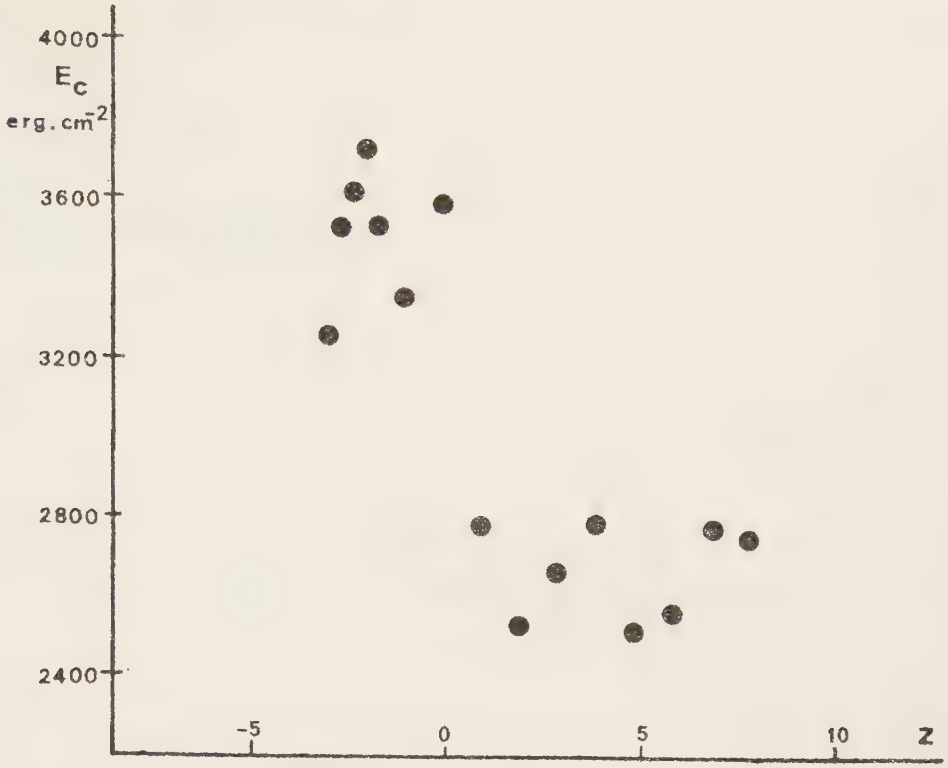
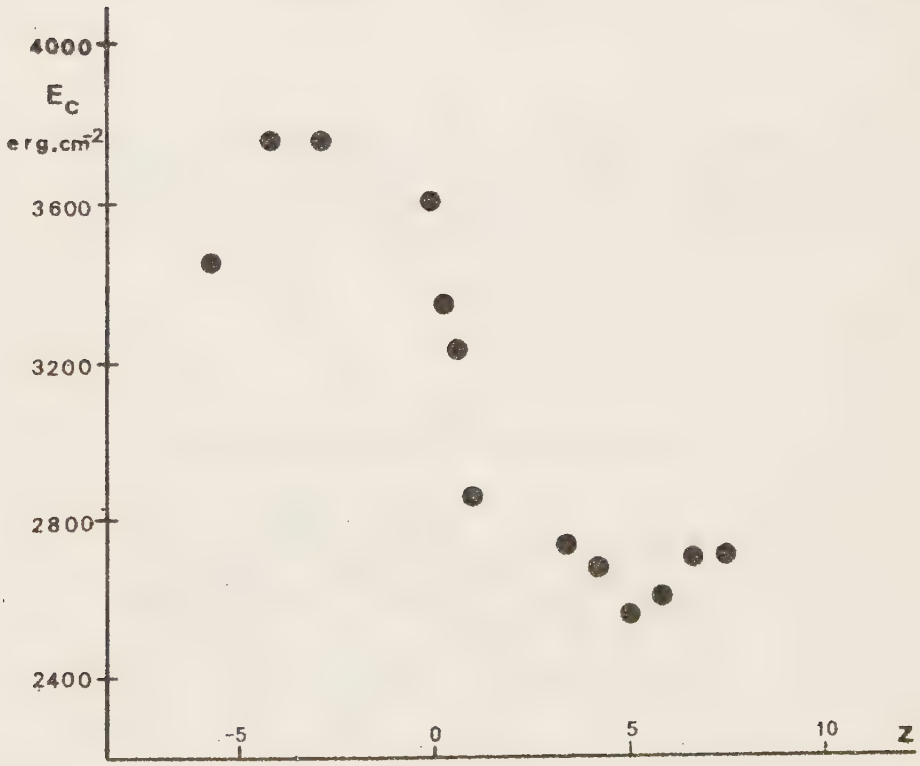


Figure 56



INTERFACE CRISTAL-BAIN FONDU DANS LE CAS D'UNE FACE TRES RUGUEUSE ($11\bar{2}4$).

Ces valeurs ont été obtenues lors du calcul de l'énergie de cohésion pour deux séries de mesures différentes.

Les abscisses Z sont exprimées en diamètres atomiques.

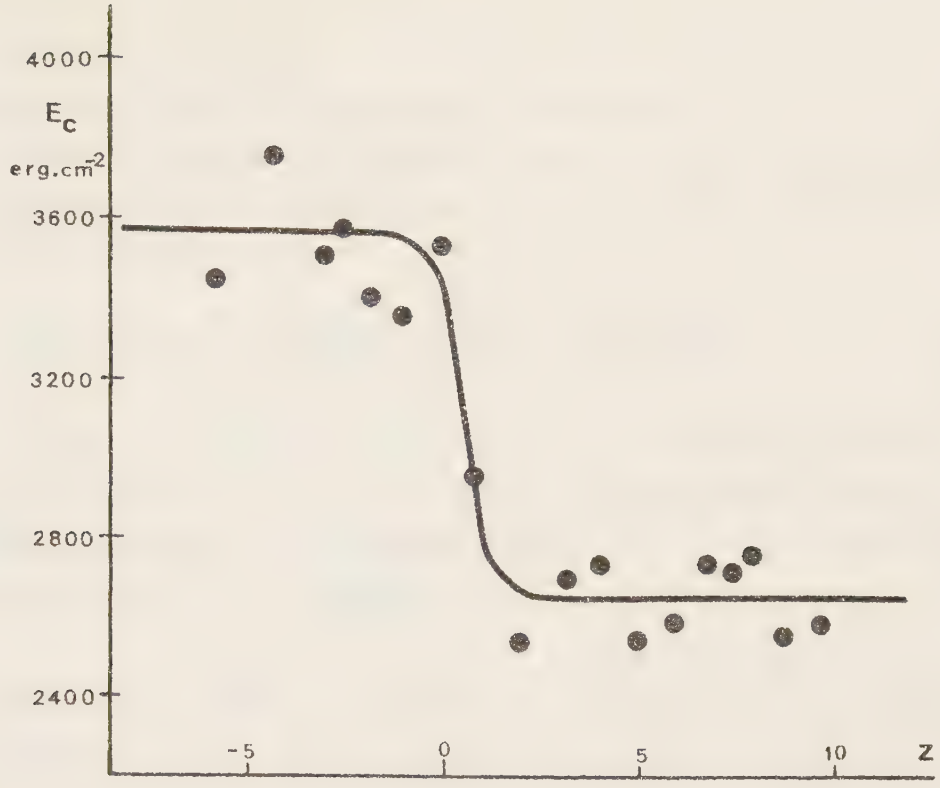


Figure 57 - Valeur moyenne,provenant des mesures correspondant aux figures 55 et 56,obtenue pour l'énergie de cohésion relative à l'interface cristal-bain fondu dans le cas d'une face très rugueuse $(11\bar{2}4)$.

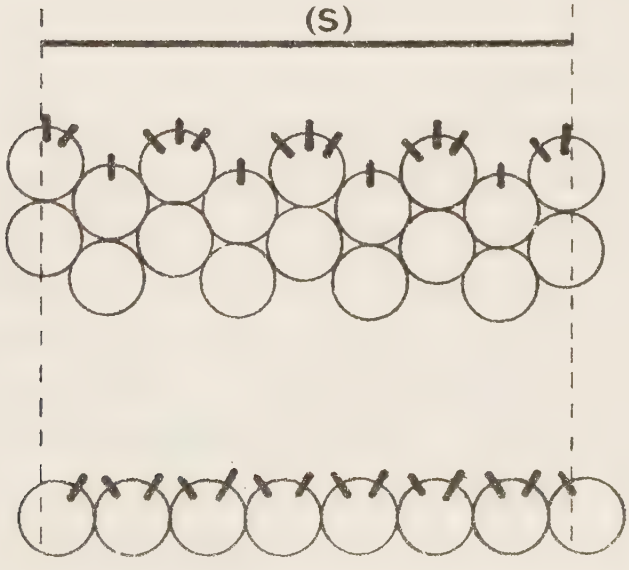


Figure 58 - On remarque facilement,dans ce cas bidimensionnel,que le nombre de liaisons à rompre entre premiers voisins est plus important suivant une face rugueuse que suivant une face lisse pour une surface donnée (S) .

possible de donner une estimation, même grossière, de l'énergie de lisière au vu de ces résultats. Il apparait cependant qu'un très grand nombre de manipulation devrait nous permettre d'y arriver. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

7°) SIMULATION DE L'INTERFACE $\{11\bar{2}4\}$ - BAIN FONDU

Nous venons de voir qu'un gradin amenait une contribution positive à l'énergie interfaciale ; un grand nombre très rapprochés de gradins analogues devrait augmenter le mouillage du cristal par le bain fondu en augmentant la rugosité ; ce qui est prévisible.

Il nous a donc semblé inte ressant de calculer l'énergie de cohésion à travers l'interface la plus rugueuse au contact du liquide. Nous avons donc choisi de refaire les mêmes mesures avec la face $\{11\bar{2}4\}$. Sur cette face chaque atome en position d'adsorption à six premiers voisins appartenant au cristal ce qui est équivalent à la position de demi cristal. Nous obtenons les résultats donnés par les figures 55 et 56. La figure 57 nous montre une courbe provenant de la moyenne des deux précédentes. Dans ce cas, nous n'avons fait que deux expériences, le fait le plus intéressant n'étant pas une évaluation quantitative, mais de confirmer un résultat que l'on pouvait prévoir[76]. Nous obtenons un mouillage sensiblement parfait dans la mesure où l'on passe presque sans transition du cristal au liquide. L'énergie de cohésion plus élevée dans le cristal s'explique par la rupture d'un plus grand nombre de liaisons entre premiers voisins à travers la surface S (figure 58). Ce fait, est confirmé par l'énergie de surface qui est légèrement plus grande étant donné que la face en question n'est pas une face d'équilibre. Les courbes expérimentales nous permettent, par ailleurs, d'apprécier plus facilement qu'avec les précédentes, la valeur de l'énergie de cohésion dans le liquide. Le liquide étant moins organisé au voisinage de l'interface $\{11\bar{2}4\}$ qu'au voisinage de la face {0001}, on aboutit au désordre parfait qui doit régner dans le volume liquide avant que les effets de bord commencant à se manifester.

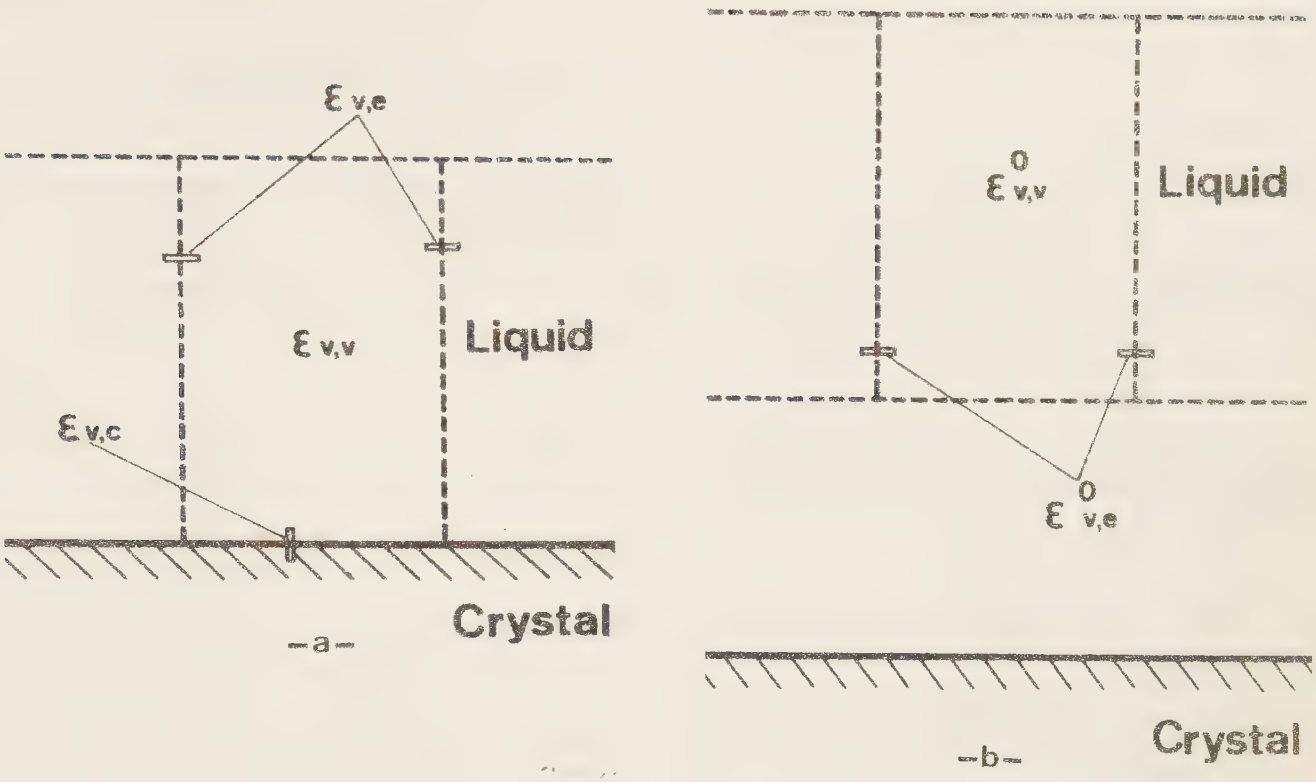
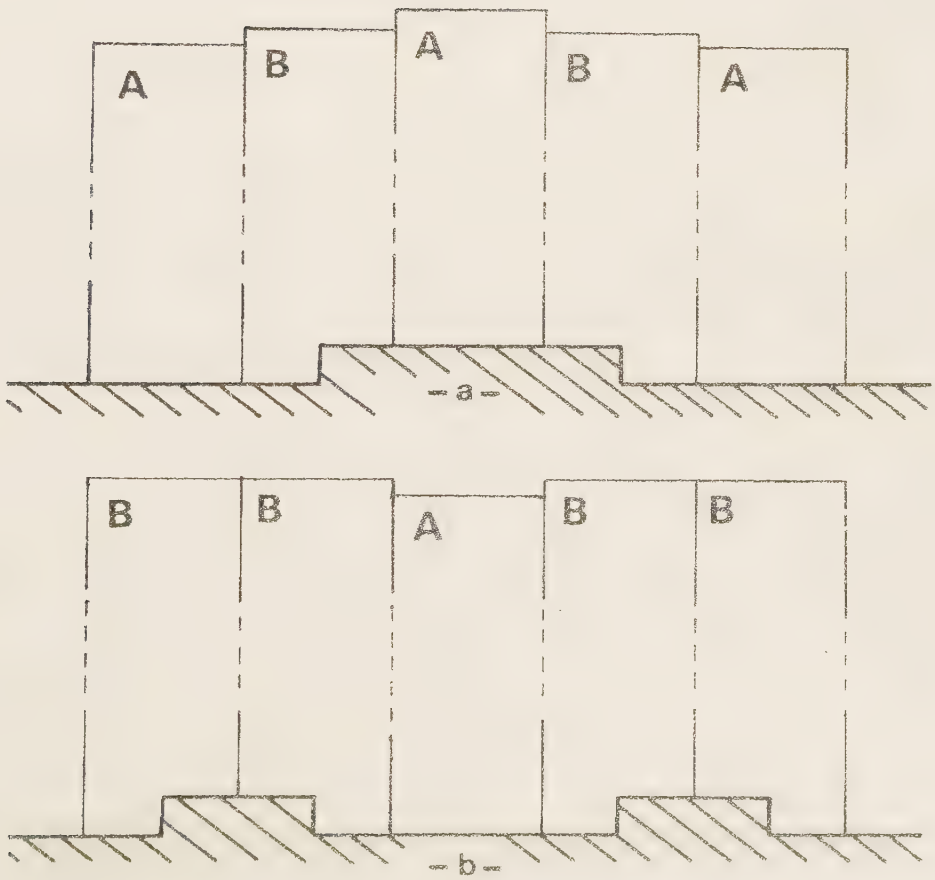

ε v,e
ε v,v
Liquid
ε v,c
Crystal
-a-
ε⁰ v,v
Liquid
ε⁰ v,e
Crystal
-b-

Figure 59


A
B
A
B
A
-a-
B
B
A
B
B
-b-

8°) DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ADHESION

Par définition, l'énergie d'adhésion représente la somme du travail nécessaire pour séparer les deux phases suivant une unité d'interface et du travail dû au réarrangement des molécules des deux phases à la suite de cette séparation. Pour évaluer cette énergie d'adhésion, on procèdera en deux temps :

a) On place le cylindre A (figure 59) contenant N sphères de telle manière que sa base S soit dans le plan I de la surface de séparation des deux phases (figure 59-a).

On détermine les énergies potentielles totales d'intéraction :

ε_{vv} entre les N sphères à l'intérieur du cylindre ;

ε_{ve} entre les sphères du cylindre et les sphères, à l'extérieur de celui-ci, dans une tranche parallèle à la face cristalline et comprise entre l'interface et la hauteur du cylindre ;

ε_{vc} entre les sphères du cylindre et les sphères composant le réseau cristallin.

b) On déplace le cylindre immaginaire normalement à l'interface à une distance suffisante pour que la distribution des sphères devienne homogène (figure 59-b), de façon que l'aire de sa base et que le nombre de boules qu'il contient restent constants.

On détermine les énergies potentielles totales :

ε°_{vv} entre les N sphères à l'intérieur du cylindre ;

ε°_{vc} entre les sphères de l'intérieur et les sphères de l'extérieur du cylindre situées dans une tranche parallèle à ses bases et dont l'épaisseur est comprise entre ces dernières.

Le travail d'adhésion est alors égal à :

$$\beta = - (\varepsilon_{vc} + \varepsilon_{vv} - \varepsilon^{\circ}_{vv} + \varepsilon_{ve} - \varepsilon^{\circ}_{ve}) \ .$$

Ce calcul suppose que la structure de la surface liquide - air est identique à la structure du liquide suivant un plan quelconque à l'intérieur de son volume. Ce calcul n'a pu donner dans notre cas des résultats assez précis dans la mesure où nous n'avons pu disposer que d'échantillons trop petits d'une part et d'autre part, il faudrait faire un très grand nombre de mesures pour mettre le phénomène bien en évidence. En effet, les grandeurs ε_{vv} et ε°_{vv} d'une part et ε_{ve} et ε°_{ve} d'autre part sont très grandes et leurs valeurs très proches. Ainsi leurs différences peuvent prendre, d'une mesure à l'autre, des valeurs aussi bien positives que négatives et il faudrait un très grand nombre de mesures exactes afin d'obtenir une bonne moyenne. En plus des erreurs statistiques dues au caractère aléatoire de ce type de mesures, interviennent également des erreurs accidentelles provenant d'une mauvaise mesure, voir de l'omission des coordonnées d'une boule. Lors des calculs, si les erreurs dues à l'apparition de boules ayant leurs centres respectifs plus rapprochés entre eux qu'une distance intératomique entre premiers voisins peuvent être décelées et corrigées partiellement, on ne peut par contre pas tenir compte de trous ayant la dimension d'une boule et aucune correction n'est effectuée dans ce cas. Il est clair que des erreurs de ce genre influent peu sur la valeur de ε_{vc}, mais leur effet sur la différence $\varepsilon_{vv} - \varepsilon^{\circ}_{vv}$, laquelle est de l'ordre de grandeur de l'énergie potentielle d'une boule est énorme.

Pour ces raisons, la grandeur $|\varepsilon_{vc}|$, que nous avons choisi pour l'interprétation de nos résultats, au stade actuel de précision de nos mesures, nous semble représenter une bonne approximation de β.

9°) DETERMINATION DE L'ENERGIE DE LISIERE

La détermination de l'énergie spécifique de lisière d'un modèle de boules doit se faire selon le procédé suivant.

a) On considère des lisières, par unité de longueur, perpendiculaires au plan de la figure 60. Les différents volumes sont des parallèlèpipèdes avec leurs arêtes parallèles aux gradins dont on voit ici une coupe.

On désigne par :

ε_v^A, l'énergie potentielle entre les N sphères du liquide dans un volume de type A d'une grande hauteur et ne contenant pas de gradins (figures 60a et 60b).

ε_v^B, la grandeur correspondante pour un volume de type B contenant le même nombre N de sphères et ayant la même aire de base, cette dernière étant traversée par un gradin,

ε_1^A, l'énergie potentielle entre les sphères contenues dans (A) et les sphères extérieures à (A) situées dans une tranche infinie comprise entre l'interface et la hauteur du volume A

ε_1^B, la grandeur correspondante pour un ensemble de type B

ε_c^A, l'énergie potentielle d'intéraction entre un ensemble de type A et le cristal

ε_c^B, la grandeur correspondante pour un ensemble de type B.

Lorsque l'on passe de la figure 60a à la figure 60b, on crée deux lisières supplémentaires ; le travail fourni s'écrit :

$$2\chi = 3\left(\varepsilon_v^A + \frac{1}{2}\varepsilon_1^A + \varepsilon_c^A\right) + 2\left(\varepsilon_v^B + \frac{1}{2}\varepsilon_1^B + \varepsilon_c^B\right)$$

$$- \left(\varepsilon_v^A + \frac{1}{2}\varepsilon_1^A + \varepsilon_c^A\right) - 4\left(\varepsilon_v^B + \frac{1}{2}\varepsilon_1^B + \varepsilon_c^B\right) + 2\chi_o,$$

où χ_o est le travail nécessaire pour former une unité de lisière cristal-vide.

L'énergie de lisière s'écrit :

$$\chi = \chi_o + \Delta\chi \tag{63}$$

avec :

$$\Delta\chi = -\left(\varepsilon_c^B - \varepsilon_c^A\right) - \frac{1}{2}\left(\varepsilon_e^B - \varepsilon_e^A\right) - \left(\varepsilon_v^B - \varepsilon_v^A\right) \tag{64}$$

On remarquera tout de suite que le troisième terme de (64) représente une différence de deux nombres très grands. Il nous faudra donc disposer d'échantillonnages assez grands pour procéder aux mesures. En effet, s'il

suffit de n'effectuer les mesures que sur deux blocs de types A et B juxtaposés, il faut toutefois que (A) soit suffisamment éloigné du gradin de manière à y éliminer l'influence de celui-ci. Nous avons en effet constaté que les effets du gradin peuvent se faire sentir jusqu'à des distances d'une dizaine de distances interatomiques de ce dernier. A l'aide d'échantillonnages assez grands il doit être possible d'évaluer aussi des grandeurs critiques de germination bidimensionnelle. Ces échantillons doivent être aussi assez nombreux, car le troisième terme du second membre de l'expression représente deux grandeurs dont la valeur est élevée mais la différence petite.

On remarquera d'autre part que l'on suppose dans ce calcul que la position de l'interface n'a aucune influence sur la position des molécules dans le réseau cristallin, comme dans les calculs précédents.

On remarquera aussi que la grandeur mesurée au paragraphe 6 doit nous donner des valeurs voisines de $\Delta\chi$ pour l'énergie de lisière. Chacun des termes entre parenthèses (équation (64)) étant positif (densité plus importante près de l'interface dans le cas B que dans le cas A), $\Delta\chi$ est bien négatif, ce qui confirme le fait que la lisière est mieux mouillée par le liquide que le reste de la surface.

10°) CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE LA SIMULATION DE L'INTERFACE

Nous avons voulu nous représenter ce que pouvait donner géométriquement l'interface liquide-cristal avec un certain nombre d'approximation : molécules supposées sphériques et rigides, volume du liquide par rapport au solide déterminé uniquement par l'ordre et le désordre des molécules. Ceci ne nous semble pourtant pas devoir s'éloigner trop de la réalité (toujours pas plus que les autres modèles présentés jusqu'ici) dans le cas des métaux bien que l'on n'ait pas fait intervenir le rôle joué par les liaisons électroniques.

Le principal résultat concernant la croissance cristalline est celui du mouillage imparfait des faces denses. On obtient bien une grandeur proche de l'énergie d'adhésion β qui nous permet de déterminer un angle de contact non nul. La valeur obtenue pour ce dernier n'a qu'une importance tout à fait

secondaire vu les approximations faites, mais vu la dispersion des valeurs obtenues pour l'énergie de cohésion, on peut prendre la valeur de l'angle de contact différente de zéro avec une très grande sécurité.

Un autre résultat important consiste en la mise en évidence et la possibilité d'évaluation de l'énergie de lisière, uniquement par les propriétés géométriques supposées des molécules et des gradins. Nous avons souvent constaté, au cours du démontage de l'édifice de boules obtenu expérimentalement, une nucléation le long de ces gradins. C'est ce qui devrait être en grande partie responsable du minimum moins prononcé de l'énergie de cohésion. Les molécules appartenant au liquide, étaient liées au cristal le long du gradin par cinq liaisons de premiers voisins au lieu de trois sur la face de base. On peut ainsi se rendre compte rapidement du meilleur mouillage introduit par une lisière.

Une telle étude nous a conduit à étudier immédiatement ensuite le comportement d'une face présentant un minimum de densité au contact du liquide. C'est pourquoi nous avons ensuite procédé à des expériences à l'aide de la face $\{11\bar{2}4\}$, chaque atome adsorbé sur cette face étant en position de demi-cristal si on ne considère que l'action des premiers voisins. Là le mouillage obtenu doit être considéré au moins comme parfait, le nombre d'expériences faites n'étant pas suffisant pour se prononcer définitivement entre un mouillage plus que parfait. Il serait d'ailleurs intéressant pour répondre à cette question, d'étudier des faces de densité intermédiaires entre la face $\{0001\}$, et $\{11\bar{2}4\}$.

En rapport avec le chapitre précédent, nous avons obtenu ici un modèle d'interface liquide-cristal nous permettant de retrouver des résultats expérimentaux obtenus lors de la croissance du cadmium au contact de son bain fondu. Le point le plus important, dans cet ordre d'idées, est constitué par le mouillage imparfait de la face $\{0001\}$. Ce fait est important dans la mesure où il conditionne le mécanisme de croissance du cristal au contact de son bain fondu. Dans ce cas précis, il nous apparait, qu'avec ce modèle la possibilité de croissance latérale, que nous avons constaté pour les faces lisses du cadmium, s'avère tout à fait possible. Le mouillage au moins parfait de la face $\{11\bar{2}4\}$, parait en accord avec ce que nous avons constaté

dans nos expériences, à savoir que [redacted] la face {0001} était imparfaitement mouillée. Nous retrouvons ainsi les résultats enoncés par Stranski[77], mais cette fois ci avec des hypothèses n'ayant rien de commun avec les siennes : les configurations géométriques des interfaces sont tout à fait différentes.

Parmi les travaux à entreprendre sur ce modèle, nous en envisageons relatifs à la distribution radiale : dans la mesure où le modèle de Bernal rend assez bien compte de cette fonction, qui est une caractéristique des liquides, elle devrait probablement nous donner des renseignements sur la structure de l'interface. Dans un travail récent, Ewing[75], en calculant l'entropie à partir de la fonction de distribution radiale normale à l'interface cristal-bain fondu, en déduit l'énergie libre interfaciale du liquide, celle du cristal étant supposée nulle.

Ewing obtient l'énergie libre interfaciale en calculant la part de celle ci due à l'énergie potentielle et en l'additionnant à la part obtenue résultant de l'entropie de configuration du liquide. Seulement, il juxtapose dans son raisonnement un liquide et un solide distincts, qu'il "raccorde" par leurs fonctions de distributions radiales respectives. Il ne tient pas compte de l'influence du solide, soit de la répartition des molécules de la phase organisée, sur celles de la phase désorganisée : il serait préférable dans ce cas de recalculer la fonction de distribution radiale à l'interface pour le liquide à partir de notre modèle. La fonction de distribution radiale normale à l'interface pourrait être calculée à partir d'une autre que l'on calculerait d'abord dans des plans parallèles à l'interface. De cette façon nous pensons avoir une meilleure valeur de l'entropie à l'interface. Ewing suppose d'autre part un mouillage parfait pour calculer la part due à la différence d'énergie potentielle entre le cristal et le liquide.

En définitive, nous obtiendrons le terme dû à l'entropie plus faible (plus faible densité du liquide) et le terme dû à l'énergie potentielle beaucoup plus élevé (mouillage imparfait) dans le cas d'une face cristalline dense. Il s'avère nécessaire pour calculer, comme ce dernier auteur, les énergies libres interfaciales de tenir compte de la structure de l'interface elle même.

Q U A T R I E M E P A R T I E

QUELQUES APPLICATIONS DU CONCEPT DU MOUILLAGE IMPARFAIT ENTRE UN CRISTAL ET SON BAIN FONDU

I - CRISTALLISATION DE PETITES GOUTTELETTES

A la suite des conclusions concernant la mauvaise mouillabilité des faces denses des cristaux des corps simples que nous avons tirées du dernier chapitre, nous avons entrepris, parallèlement aux expériences précédentes, une étude théorique sur la cristallisation d'un fluide de petites dimensions. Le cas de formation de germes parfaitement mouillés par leur bain fondu ayant déjà été traité [96, 97, 98] nous nous sommes intéressés à la nucléation dans le cas d'un mouillage imparfait entre le germe et le bain fondu. En vue de simplifier le problème, nous avons étudié la formation de germes cristallins isotropes, de forme sphérique, sur la surface de gouttes liquides également sphériques dans deux cas [103] :

a) Nucléation à partir du milieu ambiant sursaturé.
La sphère liquide joue le rôle d'un noyau étranger et se trouve en équilibre mécanique avec le germe, mais pas en équilibre thermodynamique, ni avec le germe, ni avec le milieu ambiant.

b) Nucléation à partir de la gouttelette sursaturée.
Le germe et la gouttelette ne se trouvant pas en équilibre thermodynamique avec le milieu ambiant : c'est le cas de la solidification.

Nous indicerons par 1 le milieu ambiant, 2 la goutte liquide et 3 la nouvelle phase constituant le germe. Les énergies libres spécifiques des interfaces sphériques entre deux phases k et l seront notées σ_{kl}. Les énergies interfaciales seront reliées entre elles par l'équation de Young (relation (33)) :

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \alpha$$

α représentant l'angle de contact entre les interfaces (1-2) et (1-3), la phase 3 étant considérée comme rigide (voir page 12). D'autre part, la condition d'équilibre mécanique entre les trois phases considérées est donnée par la relation (équation (32)) : $\sigma_{12}/\sin A_3 = \sigma_{13}/\sin A_2 = \sigma_{23}/\sin A_1$, où A_i est l'angle dièdre de la phase i. Avec une représentation vectorielle, cette relation est équivalente à :

$$\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{13} + \vec{\sigma}_{23} = 0. \qquad (65)$$

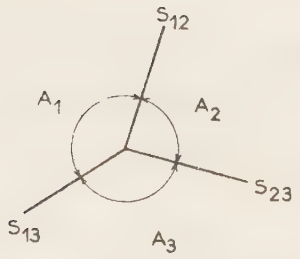


Figure 62 - Angles dièdres à la surface de séparation des trois phases.

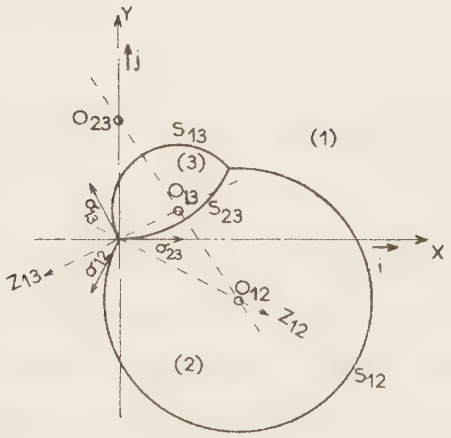


Figure 63 - Coupe axiale de la configuration d'équilibre de deux petites phases isotropes.

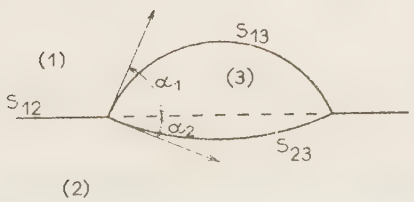


Figure 64 - Forme d'équilibre d'une petite phase isotrope à l'interface de deux phases infinies.

Dans le cas de petites phases isotropes, les interfaces sont des calottes sphériques. La figure 62 nous montre une coupe, par un plan méridien, de l'ensemble de ces trois surfaces qui sont centrées sur un même axe.

Nous noterons respectivement S_{kl}, R_{kl} et O_{kl} l'interface, le rayon de courbure de la sphère correspondante et le centre de cette sphère relatifs aux phases k et 1. Si nous appelons O l'origine des axes X et Y sur la figure 63 les centres O_{kl} seront définis pour les relations :

$$(\vec{\sigma}_{kl}, \vec{O}z_{kl}) = \frac{\Pi}{2}$$

Oz_{kl} étant l'axe contenant O_{kl}

et $\overline{OO}_{kl} = R_{kl}$.

Nous voyons immédiatement que R_{kl} peut prendre des valeurs soit positives, soit négatives.

Dans le cas particulier de la figure 63 , nous avons R_{12} et R_{23} positifs et R_{13} négatif. Dans cette étude, R_{23} peut naturellement changer de signe, R_{12} et R_{13} conservant naturellement leurs signes respectifs. Par un simple calcul analytique en exprimant les $\vec{\sigma}_{kl}$ en fonction des R_{kl}, on obtient la relation

$$\frac{\sigma_{12}}{R_{12}} + \frac{\sigma_{23}}{R_{23}} + \frac{\sigma_{13}}{R_{13}} = 0 . \qquad (66)$$

Cette équation exprime, d'une manière générale, que la somme algébrique des pressions capillaires dues aux trois interfaces doit être nulle.

1°) NUCLEATION SUR UN NOYAU ETRANGER LIQUIDE

L'énergie de germination ΔG pour la formation d'un noyau cristallin provient de la création de nouvelles interfaces (S_{13} et S_{23}), d'une variation de l'interface $\overset{\text{noyau étranger}}{\text{vapeur}}$ (ΔS_{12}) et d'une variation de potentiel chimique par molécule ($\Delta\mu = \mu_1 - \mu_3$) due aux molécules passant de la phase 1 dans la

phase 3 qui constitue la germe. Cette énergie s'écrira

$$\Delta G = S_{13}\,\sigma_{13} + S_{23}\,\sigma_{23} + \Delta S_{12}\,\sigma_{12} - n_3\,\Delta\mu \ , \qquad (67)$$

n_3 étant le nombre de molécules constituant le germe. Le rayon R_{23} est déterminé, en valeur absolue, par la sursaturation $\Delta\mu$ à l'aide de l'équation de Thomson Gibbs

$$|R_{13}| = \frac{2\sigma_{13}\,v_3}{\Delta\mu}$$

où v_3 est le volume d'une molécule dans le germe cristallin. En laissant le rayon R_{12} variable, la valeur et le signe du rayon R_{23} sont déterminés par la relation (66).
Ainsi on obtient :

$$\Delta G = \Delta G\,(\sigma_{12},\ \sigma_{13},\ \sigma_{23},\ \Delta\mu,\ R_{12})$$

L'énergie de formation d'un germe a déjà été calculée par Volmer
Les angles α_1 et α_2 représentant respectivement les suppléments des angles dièdres A_1 et A_2 de la figure 62 , on obtient (figure (64)).

$$\Delta G^* = \Delta G^*\,(\sigma_{12},\ \sigma_{23},\ \alpha_1,\ \alpha_2,\ \Delta\mu)$$

R_{13} garde la même valeur que celle prise précedemment. R_{23} est déterminé par l'équation (66) qui devient :

$$\frac{\sigma_{13}}{R_{13}} + \frac{\sigma_{23}}{R_{23}} = 0 \ .$$

Nous avons effectué le calcul de ΔG suivant l'équation 67 en maintenant le volume du support (phase 2) constant lors de la germination. La figure 65 nous montre la variation de $\Delta G/\Delta G^*$ en fonction du logarithme de (R_{12}/R_{13}). Ce calcul a été effectué pour des valeurs d'énergies interfaciales σ_{12} = 100 ergs/cm^2 et σ_{13} = 150 ergs/cm^2. σ_{23} a été calculé à l'aide de l'équation de Young en faisant varier l'angle de mouillage α de la phase 2 par la phase 3.

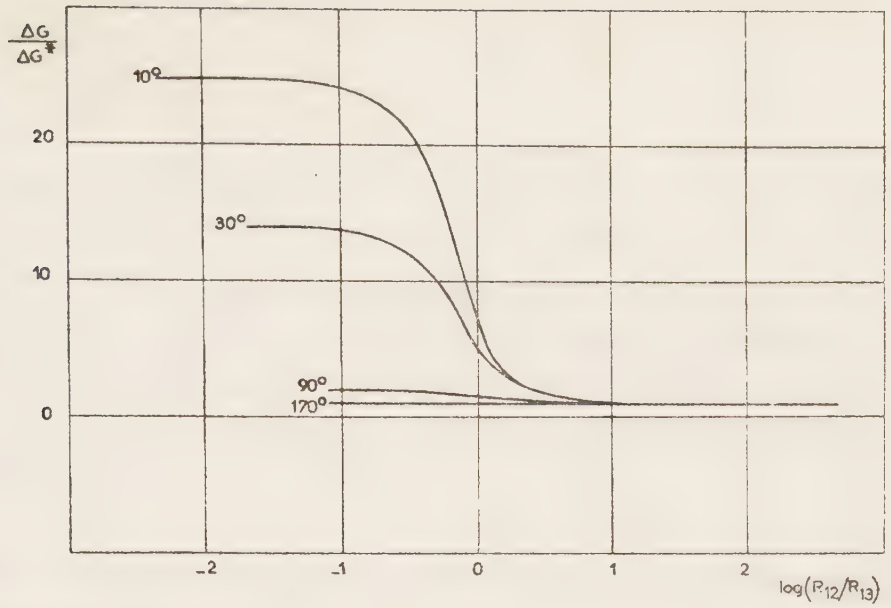


Figure 65 - Energie de nucléation sur des noyaux étrangers liquides.

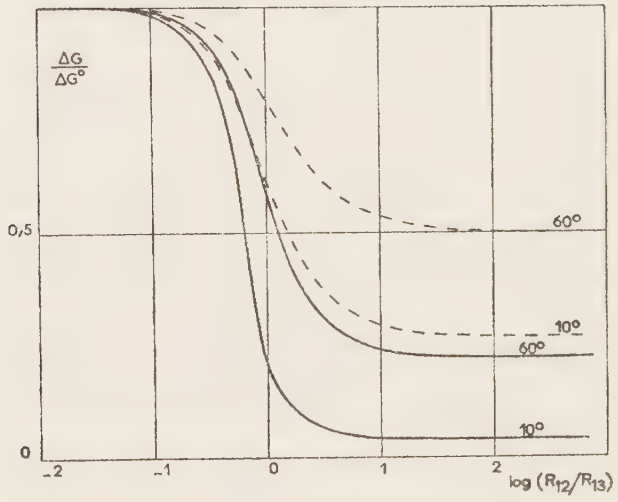


Figure 66 - Comparaison entre les énergies de nucléation sur des noyaux liquides et solides.

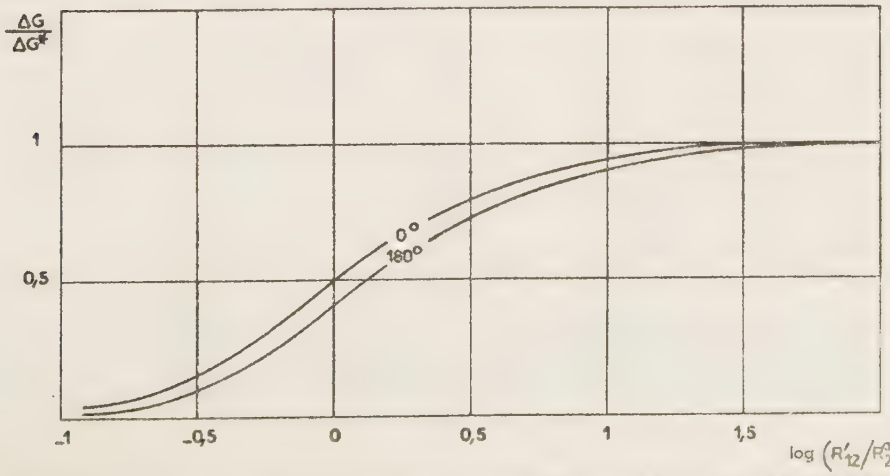


Figure 67 - Energie de nucléation dans de petites gouttelettes en fonction

La figure 65 nous montre un tel calcul pour l'angle α prenant des valeurs allant de 10 degrés à 170 degrés. On remarquera que l'énergie de germination sur des noyaux liquides sphériques devient nettement supérieur à celle calculée sur une surface liquide plane lorsque le diamètre du support diminue au delà de celui du germe critique donné par l'équation de Thomson Gibbs. L'effet est d'autant plus prononcé que le mouillage du germe par le noyau est meilleur.

Pour comparer nos résultats à ceux de la germination sur des noyaux sphériques solides obtenus par Fletcher [99] nous avons aussi calculé l'énergie de germination par rapport à celle obtenue dans le milieu ambiant homogène ΔG_o :

$$\Delta G_o = \frac{4}{3} \Pi \sigma_{13} R_{13}^2 = \Delta G_o (\sigma_{13}, \Delta\mu)$$

Nous avons donc représentée sur la figure 66 des courbes analogues, mais en prenant cette fois ci $\Delta G/\Delta G_o$ pour des valeurs de 10 degrés et de 60 degrés de l'angle de mouillage α. Les courbes en pointillé sont celles obtenues par Fletcher. Le fait que nos courbes soient toujours situées au dessous de celles de ce dernier auteur provient tout simplement du fait que la configuration des trois phases de la figure 2 a une énergie libre de surface inférieure à la configuration analogue sur un noyau indéformable.

2°) CRISTALLISATION SUR LA SURFACE DE PETITES GOUTTELETTES

Ce cas se distingue du précédent par le fait que les molécules formant le germe cristallin proviennent du support lui même (phase 2) et non du milieu ambiant (phase 3). La surfusion $\Delta\mu$ est liée aussi bien au rayon R_{23} qu'au rayon R_{12} par la relation

$$\Delta\mu = \lambda \frac{To-T}{To} = \frac{2\sigma_{23}\, v_3}{R_{23}} - \frac{2\sigma_{12}\, \Delta v}{R_{12}} \qquad (68)$$

où λ est la chaleur de fusion, T la température d'équilibre entre le germe critique et la goutte liquide, To la température de fusion, v_3 le volume

d'une molécule dans la phase 3 et, $\Delta v = v_2 - v_3$, la variation de volume lorsqu'une molécule passe de la phase 2 dans la phase 3.

L'équation (68) , déduite pour l'équilibre d'un cristal sphérique immergé entièrement dans une goutte liquide de dimension finie[98], correspond à un mouillage parfait du cristal par le bain fondu. Le rayon R_{23} possède toujours le même signe dans ce cas et l'on a toujours R_{12}/R_{23} supérieur à 1. Ce rapport peut devenir infiniment voisin de 1 lorsque le support étant presque entièrement cristallisé, il n'est plus recouvert que d'une couche infiniment mince de liquide. Dans ce cas l'équation (68) devient :

$$\Delta\mu = \frac{2\,\sigma_{23} v_3}{R_{23}} \left(1 - \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{23}} \frac{\Delta v}{v_3}\right) \qquad (69)$$

Δv sera positif pour les liquides normaux et négatif pour les liquides anormaux. On peut remarquer, que dans le cas des liquides normaux, le signe de $\Delta\mu$ dépend des valeurs des rapports σ_{12}/σ_{23} , et $\Delta v/v_3$. Ce dernier résultat apporte une précision à l'hypothèse de Tammann selon laquelle il existe déjà, sur la surface d'un cristal parfaitement mouillé par son bain fondu au dessous du point de fusion, une couche liquide dont l'épaisseur croit avec la température. L'équation(69) montre que ceci n'est strictement valable que pour les liquides anormaux. Quand Δv est positif, l'équilibre entre le cristal et la couche liquide peut avoir lieu au dessus ou au dessous du point de fusion. Il faut cependant noter que dans le cas général on a $\sigma_{23}/\sigma_{12} > \Delta v/v_3$, et par conséquent $\Delta\mu > 0$. Le cas inverse suppose une très faible énergie interfaciale (mouillage parfait ou plus que parfait).

Si le mouillage du cristal par son propre bain fondu n'est pas parfait, l'équation(68) reste valable. Dans ce cas, le rayon R_{23} de la surface de séparation liquide - cristal peut prendre des valeurs aussi bien positives que négatives et un équilibre au dessus du point de fusion ($\Delta\mu < 0$) est parfaitement réalisable. Il en résulte d'abord que de très petites gouttelettes peuvent cristalliser au dessus du point de fusion et ensuite que la formation de germes liquides lors de la fusion sur la surface d'un cristal mouillé imparfaitement par le bain fondu peut nécessiter des surchauffes importantes.

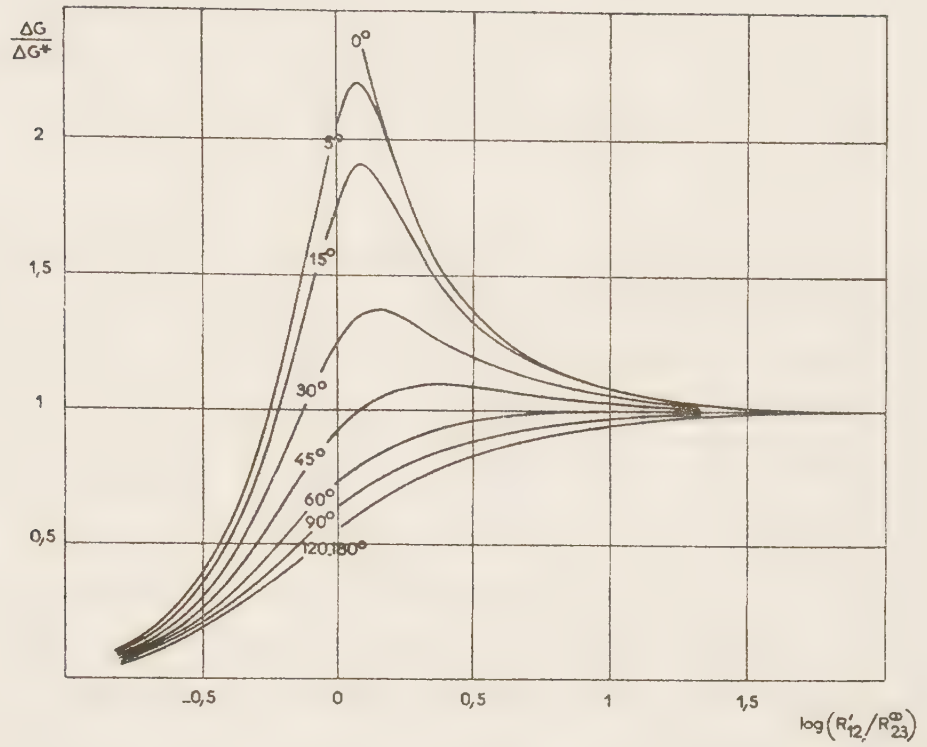


Figure 68 - Energie de nucléation dans de petites gouttelettes en fonction de leur dimension, avec $\Delta v/v_3 = -0.20$. L'angle de mouillage germe-bain fondu varie de 0 à 180°.

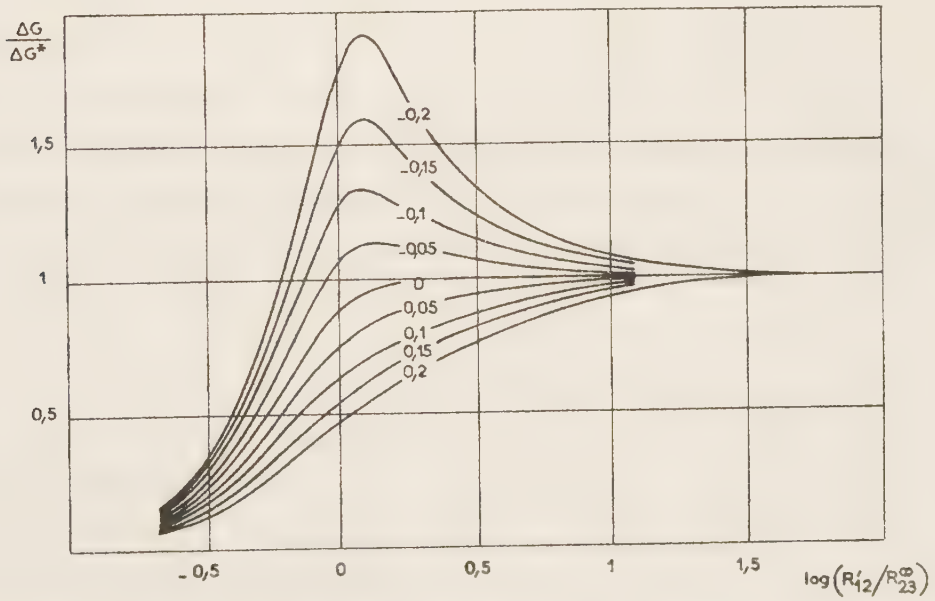


Figure 69 - Energie de nucléation dans de petites gouttelettes en fonction de leur dimension . L'angle de mouillage est constant($\alpha=15°$) . Le rapport $\Delta v/v_3$ varie de -0.20 à +0.20.

La figure 67 nous montre le rapport $\Delta G/\Delta G^*$, calculé toujours à partir de l'équation (67) en fonction du rapport entre le rayon initial R'_{12} de la goutte et le rayon R^{∞}_{23} du germe critique se trouvant dans un liquide à la même surfusion $\Delta\mu$. Le nombre total de molécules des phases 2 et 3 est maintenu constant.

Les énergies interfaciales sont prises σ_{12} = 70 ergs/cm^2 et σ_{13} = 100 ergs/cm^2, σ_{23} variant avec l'angle de contact α défini selon l'équation de Young ; $\Delta v/v_3$ = 0.20 (liquide normal). On voit que l'énergie de germination baisse avec la dimension de la gouttelette et cela presque indépendemment du mouillage du germe par le bain fondu. La courbe correspondant au mouillage parfait (α=0) a déjà été calculé par d'autres auteurs [98].

La figure 68 se distingue par la valeur de $\Delta v/v_3$ égale à -0,20 (liquide anormal). Pour un bon mouillage, la diminution de la dimension de la gouttelette provoque un premier accroissement de $\Delta G/\Delta G^*$ suivi d'un maximum. Plus le mouillage est mauvais, plus ce maximum est bas, pour disparaitre complétement quand α dépasse 50 degrés. La courbe correspondant au mouillage parfait croît d'une façon monotone avec la diminution de la goutte. Etant donné que dans ce cas le germe est complétement immergé, la courbe n'a de sens que pour $R_{12}/R_{23}>1$.

Une idée de la dépendance de $\Delta G/\Delta G^*$ avec $\Delta v/v_3$ nous est donnée par la figure 69 dans le cas d'un angle de mouillage de 15 degrés. On remarquera que $\Delta G/\Delta G^*$ diminue avec les dimensions de la goutte, même pour un changement de volume nul à la cristallisation. Cet effet n'a pas été observé dans le cas d'un mouillage parfait [98].

Il ressort de cette étude que pour que la germination ait lieu à l'intérieur d'un liquide, il est nécessaire d'avoir un mouillage parfait, On y remarque aûssi que l'énergie d'activation de germination (ou la surfusion critique de la cristallisation) de petites gouttelettes dépend fortement de la mouillabilité des germes cristallins par le liquide, de la variation du volume spécifique lié à la solidification et du rayon des gouttelettes. La grande diversité des phénomènes obtenus changeant avec ces trois paramètres, montre l'impossibilité de tirer des conclusions univoques et quantitatives sur l'énergie interfaciale à partir d'expériences sur la cristallisation de gouttelettes comme cela a été fait par Turnbull (voir page 28).

II - EFFETS CAPILLAIRES LORS DU TIRAGE D'UN CRISTAL A PARTIR DU BAIN FONDU PAR LA METHODE DE CZOCHRALSKI

1°) PRINCIPE DE LA METHODE

D'une manière générale la croissance d'un cristal au contact de son bain fondu est déterminée principalement par les gradients de température dans le cristal et dans le bain. Si l'on commence à tirer le cristal du bain fondu, il s'avère que l'on peut réaliser une croissance stationnaire, les températures du cristal et du bain restant constante, la dernière étant supérieure au point de fusion du cristal. L'intérêt principal présenté par cette méthode est d'avoir en tout point du liquide une température supérieure à celle du cristal. Le bain fondu étant surchauffé, il n'y a pas possibilité de germination à l'intérieur de celui-ci.

2°) MECANISMES DE CROISSANCE POSSIBLES

A l'état stationnaire, la vitesse de croissance doit être égale à la vitesse du tirage. Cette vitesse dépend du mécanisme de croissance.

a) Cas de la croissance diffuse.
Lorsque ce mécanisme de croissance a lieu, la vitesse de croissance est proportionnelle à la différence des gradients de température dans le solide et dans le liquide. Il faut que la chaleur amenée par l'apport de matière soit évacué assez rapidement par le solide, avec un gradient de température suffisamment élevé dans le cristal. La vitesse maximum sera obtenue pour un gradient de température nul dans le liquide, c'est à dire lorsque la chaleur dégagée par la cristallisation est entièrement évacuée à travers l'interface. Dans ce cas la température du solide est égale à celle du liquide à l'interface. La forme de cette dernière varie suivant la forme des isothermes dans le bain et dans le cristal.

b) Cas de la croissance latérale.
Dans ce cas on obtient une vitesse de croissance qui n'est fonction que de la température de l'interface. Celle ci reste constante pour une vitesse constante de tirage.

Les variations de la température n'amèneront que des variations de la hauteur de la colonne liquide. Dans ce cas la température du solide est toujours inférieure à celle du liquide. L'interface coïncidera avec une face cristalline dense et sera par conséquent dense.

Dans le cas des métaux certains auteurs mettent le processus de croissance continue en évidence par des considérations théoriques que l'on a déjà discuté dans le premier chapitre, mais aucun cas de passage d'une croissance latérale en croissance continue n'a pu être vérifié directement par une méthode expérimentale, dans un cas stationnaire. Cela nécessiterait de telles sursaturations que la mesure devient impossible. La croissance par germination bidimensionnelle a par contre été mise en évidence dans le cas des cristaux ioniques. La croissance latérale a été mise en évidence par Vaughan et Robinson [92] d'une part et Goujon, Chapon, et Mutaftschiev [93] d'autre part. Il a par ailleurs été montré que la chaleur dégagée par la croissance du NaCl était négligeable par rapport à la chaleur en provenance du bain surchauffé et évacuée par le cristal. Ce résultat montre que la croissance du NaCl par la méthode de Czochralski ne peut pas être gouvernée par le transfert de chaleur et que dans ce cas précis la possibilité de croissance continue doit être écartée : il faudrait en effet une sursaturation énorme.

Il restait donc à voir si le changement de forme intervenant dans un cristal, lors du tirage, est compatible avec un mécanisme de croissance latérale. En effet, Sampson et Mc Carthy [100] ont obtenu, en jouant sur les paramètres gouvernant la croissance, des monocristaux dont la section pouvait passer de cylindrique à prismatique et réciproquement. Ce phénomène ne pouvait s'expliquer à l'aide de la rugosité que par la mise en jeu d'importantes sursaturations, ce qui n'était pas le cas. Ce fait s'explique assez bien à l'aide du "dépassement capillaire" introduit par Goujon [101], qui est une sussaturation supplémentaire ayant à son origine des causes mécaniques dues aux pressions capillaires et hydrostatiques dans la colonne liquide.

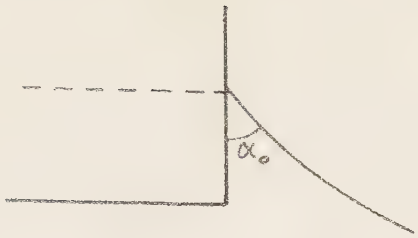


Figure 70

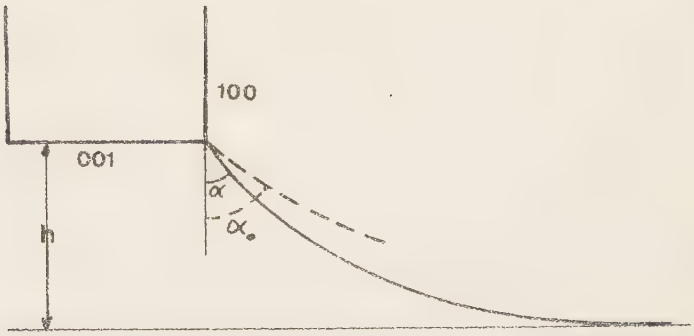


Figure 71

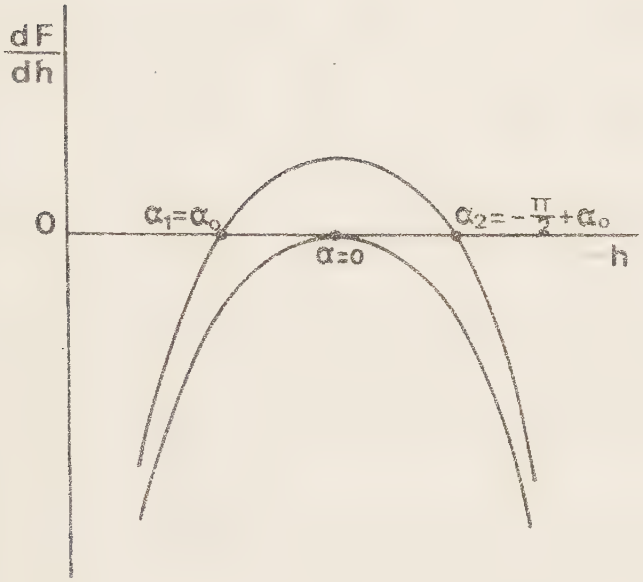


Figure 72

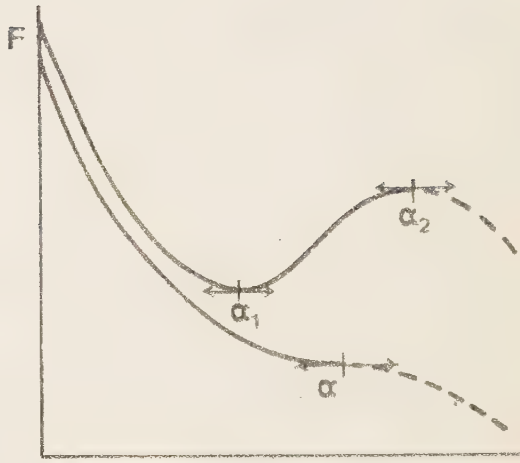


Figure 73

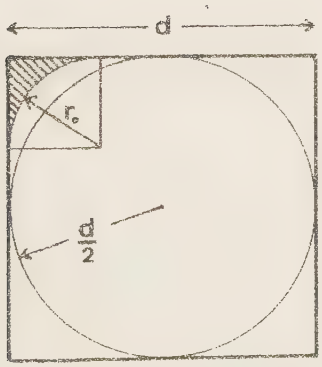


Figure 74

Figure 75

3°) CROISSANCE LATERALE ET DEPASSEMENT CAPILLAIRE

Lorsque l'on retire légèrement un germe cristallin du bain fondu, on soulève avec lui une colonne liquide. A l'équilibre, on constate l'existence d'un angle de mouillage α_o [7,101] entre les faces cristallines et le liquide (figure 70). La surface du liquide soulevé autour du germe est déterminé par l'équation de Laplace.

Lorsque l'on soulève la colonne liquide à l'aide du germe de façon à ce que l'angle α de la figure devienne différent de α_o, on introduit une surfusion $\Delta\mu_c$ (définie par Goujon comme un dépassement capillaire)

$$\Delta\mu_c = K\sigma_l \, (\cos\alpha - \cos\alpha_o) \, \frac{dh}{dn} \quad ,$$

K étant une constante dépendant de la géométrie du cristal,
σ_l l'énergie de surface du bain fondu,
h la hauteur de la face de croissance au dessus de la surface liquide à l'infini,
n le nombre de molécules contenues dans une tranche de liquide parallèle à l'interface et de hauteur unitaire,
et α l'angle entre la surface liquide et la face plane cristalline (figure 7

D'autre part si on calcule la variation d'énergie libre totale dF liée à la montée du ménisque liquide d'une hauteur dh, on obtient pour dF en fonction de α la courbe donnée par la figure qui passe pour un maximum pour une valeur de h correspondant à $\alpha_1 = \alpha_o$ et $\alpha_2 = (-\frac{\pi}{2} + \alpha_o)$, [101] si l'on suppose que les faces du cristal sont celles définies sur la figure 71 .

Pour un mouillage parfait il devra y avoir une racine double $\alpha_1 = \alpha_o$. Les résultats , résumés par la figure 72, nous donnent l'énergie libre F en fonction de h.

La croissance s'effectuera donc de la manière suivante : on lèvera le cristal d'une hauteur δh, en diminuant α_1, mais en le conservant toujours supérieur à α_2. Au vu de la figure 73 l'équilibre tendra à ramener h à sa valeur initiale correspondant à $\alpha = \alpha_o$ pour laquelle il existe un minimum d'énergie.

Le dépassement capillaire défini plus haut est égal au gain d'énergie libre par molécule lié à une variation forcée δh de la hauteur du ménisque pour α compris entre α_1 et α_2.

Si on amène α à une valeur inférieure à α_2, la courbe donnée par la figure 73 n'a plus de sens, un autre phénomène intervient : le minimum de l'énergie potentielle de la colonne tendant à maintenir l'angle $\alpha = \alpha_1$, c'est à dire un angle de contact égal à α_o entre la face {001} et la surface liquide sur la figure 71 , amène le détachement pur et simple de la colonne liquide du cristal en voie de croissance.

Dans le cas d'un mouillage parfait, on constate que si, à l'équilibre, on applique une variation δh de la hauteur, on passe brusquemment d'un mouillage parfait de la face {100} au mouillage parfait de la face {001} sur la figure 71 ; il n'y a plus d'état stationnaire possible, ce qui est normal, les valeurs α_1 et α_2, de la courbe F(h) étant confondues avec $\alpha_o = 0$. Pour l'étude du mouillage plus que parfait α_o n'existe pas et les courbes obtenues n'ont aucun sens physique sur la figure 73.

4°) MORPHOLOGIE ET MOUILLAGE IMPARFAIT

Nous allons tenter d'expliquer dans ce paragraphe le changement de morphologie constaté lors du tirage de monocristaux de NaCl à l'aide du mouillage imparfait des faces denses par le bain fondu.

Voyons d'abord le mouillage de la face {001} de la figure 71 . Lorsque α est compris entre α_1 et 0, c'est cette face qui forme un angle de contact avec la surface liquide. D'autre part, il est clair que la hauteur d'une colonne liquide cylindrique diminue avec le rayon du germe. Un germe prismatique, soulèvera à l'aide de sa base une colonne qui sera arrondie aux arêtes (figure 74). Le rayon r_o pour cette figure correspondra à un profil d'une colonne liquide cylindrique telle que son angle α avec la face plane cristalline corresponde à l'angle de mouillage α_o. A cette valeur correspond une valeur h_o (r_o, α_o). Pour la partie hachurée, la hauteur de la colonne h étant égale à h_o, l'angle de mouillage devrait être inférieur à α_o et le liquide s'est par conséquent retiré. Il existe pour les valeurs de h une valeur maximum

$h_m\left(\frac{d}{2}, \alpha_o\right)$ pour laquelle la colonne liquide sera parfaitement cylindrique. Pour h supérieur à h_m, la colonne liquide se détachera de la face cristalline qui est bien entendu parallèle à la surface liquide plane à l'infini. On voit donc ici, clairement, que si la germination bidimensionnelle a lieu pour des valeurs de h proches de h_m, on ne pourra tirer qu'un cristal cylindrique. Pour des valeurs inférieures, on pourra passer progressivement à une forme prismatique.

Ce phénomène a été utilisé pour la mesure de l'angle de contact cristal-bain fondu dans le cas du NaCl [102]. En retirant par acoups un cristal de son bain fondu, de telle manière que la vitesse de croissance du cristal soit faible devant la vitesse à laquelle on lève le cristal, on obtient aux arêtes des cercles de courbure ro maximum. On obtient sur le cristal, des terrasses de hauteur δh et présentant ces mêmes courbures, mais sur le solide cette fois-ci (figure 75).

On peut donc obtenir expérimentalement différentes valeurs de h_o pour différents r_o :

$$h_o = h_o\,(\sigma_2, \rho, g, \alpha_o, r_o)$$

Les trois premiers paramètres étant respectivement l'énergie de surface du liquide, sa densité et la gravité sont connus. La hauteur h_o correspondant à chaque frange est égale à $h^*+n\delta h$, où h^* est la hauteur de tirage à l'état stationnaire et n le numéro de la frange. Par cette méthode, il a été possible d'évaluer un angle de contact $\alpha_o = 50° \pm 12°$

5°) CONCLUSION

Dans le cas particulier du NaCl, on peut constater [101] que sous l'effet du dépassement capillaire, la surfusion maximale pour le passage d'un mode de croissance latérale un mode de croissance continue peut être abaissée par l'effet du dépassement capillaire, qui crée une surfusion importante. Cette surfusion reste toutefois supérieure à celle correspondant à un mouillage parfait.

D'autre part, le mécanisme de croissance latérale résultant d'un mouillage imparfait semble avoir été mis en évidence expérimentalement et permet de donner une interprétation assez sérieuse de la morphologie des cristaux signalés par Sampson et Mc Carthy [100] . Sans toutefois, pouvoir nous prononcer définitivement sur le type de croissance probablement latérale, ou plutôt sur la coexistence possible des deux types de croissance, nous voyons là l'importance que joue le concept du mouillage imparfait en croissance cristalline.

CONCLUSION

Ce travail a été entrepris dans le but de trouver une solution à deux problèmes fondamentaux de la croissance en bain fondu : la mouillabilité des faces cristallines par le bain et leur mode de croissance.

Le premier problème est étroitement lié aux valeurs que doivent avoir les énergies interfaciales cristal_bain fondu. Supposer a priori que le mouillage est toujours parfait conduit à la substitution de l'enthalpie de fusion à l'énergie interfaciale dans toutes les considérations de la croissance (Skapski, Jackson).

La croissance des métaux au contact de leur bain fondu étant difficile à observer directement, le problème du mode de croissance reste ouvert à toutes sortes de spéculations théoriques. Ces dernières sont d'autant plus arbitraires que les valeurs des énergies interfaciales ne sont pas connues.

1. Dans une étude préliminaire, nous avons étudié le cadmium, substance modèle choisie pour les mesures en bain fondu, dans les mêmes conditions d'ultra-vide (10^{-9} torr). Nous avons procédé à des observations par diffraction d'électrons lents et par décoration à l'or, de faces obtenues par croissance en phase vapeur.

a) Les diagrammes de DEL de la face {0001} montrent que dans un domaine de pression allant de 10^{-9} à 10^{-6} torr avec des gaz comme O_2, N_2, CO et H_2O, l'adsorption sur la surface se fait d'une manière réversible. La propreté de l'interface cadmium-bain fondu, laquelle doit être au moins aussi propre que celle de la surface cadmium_vide, serait donc suffisante à des pressions de 10^{-9} torr.[40]

b) Les cristaux de cadmium, décorés à l'or in situ immédiatement après leur obtention en ultra-vide à partir du bain fondu, montrent des faces planes pratiquement dépourvues de gradins en ce qui concerne les faces {0001} et $\{10\bar{1}0\}$. Par contre, les faces d'indices $\{10\bar{1}k\}$ et $\{11\bar{2}q\}$ avec des indices k et q variant d'un point à l'autre, doivent être très rugueuses.[41].

2. Par observation directe durant la cristallisation de gouttes de cadmium en ultra-vide, nous avons pu constater[42] :

a) Un mouillage imparfait de la face {0001} par le bain. Si la cristallisation des gouttes commence pour une raison quelconque par l'intérieur, dans un stade plus avancé la face de base émerge à la surface de la goutte et on peut observer le retrait d'un front liquide sur la surface de cette face.

b) Une croissance latérale de la face {0001}. Le front liquide se retirant laisse la face {0001} parfaitement plane et lisse. Il est difficile de concevoir que cette planéité n'existe pas à l'intérieur du bain.

3. La mesure de l'angle de contact face de base-bain fondu du cadmium a été faite par une méthode dite de "face flottante" dont l'explication théorique est donnée. La valeur obtenue est de $37 \pm 1°$.

4. L'énergie interfaciale face lisse-bain fondu calculée à partir de l'angle de contact, de la mesure in situ de la tension de surface du cadmium liquide et de la chaleur de fusion est de 171 ± 8 erg/cm^2.
Elle est trois fois supérieure à celle (57 erg/cm^2) calculée uniquement à partir de l'enthalpie de fusion (Skapski).

5. En calculant avec l'énergie interfaciale obtenue le critère de rugosité (Mutaftschiev et Temkin) qui doit remplacer le "facteur de Jackson" dans les systèmes condensés, on aboutit bien à la conclusion que la croissance de la face {0001} à partir du bain fondu doit être latérale, ce qui est conforme à l'observation.

6. Pour trouver une explication structurale du mauvais mouillage de la face {0001} par le bain, nous l'avons simulée par un modèle de boules rigides[104] (modèle de Bernal). Le calcul du travail de séparation selon des plans parallèles à l'interface en fonction de la distance à cette dernière (en attribuant aux boules des forces centrales) montre que cette grandeur passe par un minimum lié à la diminution de la densité de boules, à l'interface. Cet effet s'explique par la formation, à l'interface du côté "liquide", d'îlots organisés en positions incohérentes les uns par rapport aux autres, ce qui amène des défauts linéaires à se propager à des distances de l'interface, allant jusqu'à 5 à 8 diamètres de boules.

7. Le même genre de mesures sur un modèle de face très peu compacte $\{11\bar{2}4\}$ ne révèle plus l'existence d'un minimum dans le travail de séparation. La valeur de ce dernier à l'interface étant approximativement égale à la valeur de l'énergie d'adhésion, on peut en conclure que sur la face {0001} le mouillage est imparfait ($\beta < 2\sigma_1$), tandis qu'il est parfait ($\beta = 2\sigma_1$) sur la face $\{11\bar{2}4\}$.

8. Des mesures ont été faites à l'aide du même modèle sur une face {0001} traversée par un gradin. L'estimation de l'effet linéaire dû au gradin montre que la présence de ce dernier augmente l'énergie d'adhésion. Il apparaît que le gradin est mieux mouillé que la surface, ce qui signifie que l'énergie de lisière doit être très faible. Un tel résultat est sûrement significatif dans la mesure où l'expérience montre qu'en bain fondu la croissance par germination bidimensionnelle peut être plus importante que la croissance par dislocations.

9. Le résultat expérimental concernant le mouillage imparfait des substances simples par le bain fondu a été appliqué au calcul des énergies d'activation de germination tridimensionnelle lors de la solidification de petites gouttelettes. Les résultats montrent une variété de dépendances de cette énergie avec l'angle de mouillage, avec la différence des volumes spécifiques entre le solide et le liquide et avec les dimensions des gouttelettes[103].

10. Dans le même ordre d'idées, il a été suggéré des explications possibles du changement de morphologie de croissance, avec la temparature, des cristaux obtenus par tirage selon la méthode de Czochralski. Cet effet semble être d'origine purement capillaire et ne peut être expliqué que si le mouillage des faces de croissance du cristal tiré n'est pas parfait.

" Vu et permis d'imprimer

Marseille, le 5 mai 1972

Le Président,

F. BOPEL.-"

BIBLIOGRAPHIE

1. E.A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1959, P. 46-48
2. W.W. MULLIN, *Metal Surfaces*, Amer. Soc. for Metals, Metal Park, Ohio, 1963, P. 17
3. M. BORN et O. STERN, Ber. Berliner Akad, 48 (1919) 901
4. J. STEFAN, Ann. Physik, 29 (1886) 655
5. DUPRE, *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Paris, 1865, P. 369.
6. YOUNG, Phil. Trans. (1865) 65
7. R.E. COLLINS et C.E. COOKE, Trans. Farad. Soc. 55, (1959) 1602
8. D. TURNBULL, J. Appl. Phys. 21 (1950) 1022
9. A. SKAPSKI, Acta Met. 4 (1956) 576
10. B. MUTAFTSCHIEV, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 92, (1969) 558
11. R. KAISCHEW, *Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoffe*, Akademieverlag Berlin, 1958, P. 133.
12. J.P. HIRTH, Ann. New York, Acad. Sci. 101 (1963) 805
13. W.K. BURTON, N. CABRERA et F.C. FRANK, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 243 (1951) 299
14. K.A. JACKSON, D.R. UHLMANN et J.D. HUNT, J. Cryst. Growth, 1, (1967) 1
15. W. KOSSEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, (1927) 135
16. I.N. STRANSKI, Z. Physik. Chem. 136 (1928) 259.
17. J.W. GIBBS, *The scientific papers*, Vol. 1, Dover Publ. Inc. N.Y. 1961, P. 314-331.
18. P. CURIE, Bul. Soc. Fr. Miner. Crist. 8 (1885) 145
19. G. WULFF, Z. Krist. 34 (1901) 449
20. I.N. STRANSKI et R. KAISCHEW, Z. Phys. Chem. B 26 (1934) 100
21. I.N. STRANSKI et R. KAISCHEW, Z. Phys. Chem. B 26 (1934) 312
22. M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbilduna*, Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1939, P. 21-56.
23. R. KAISCHEW, Z. Phys. Chem. B 48, (1940) 82
24. J. FRENKEL, J. Physics U.S.S.R. 9 (1945) 392.
25. W.K. BURTON et N. CABRERA, Disc. Farad. Soc. 5, (1949) 33
26. W.W. MULLINS, Acta Met. 7 (1959) 747
27. W.L. BRAGG et E.J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. (London), 145 (1934) 689 ; 151 (1935) 540

28. K.A. JACKSON, *Liquid Metal and Solidification*, Am. Soc. Metals, Cleveland, 1958, P. 174.
29. B. MUTAFTSCHIEV, *Adsorption et Croissance Cristalline*, C.N.R.S., Paris, 1965, P. 231.
30. D.E. TEMKIN, *Crystallization Process*, Consultant Bureau, N.Y. 1966, P.15.
31. J.W. CAHN, Acta Met., 8 (1960) 554.
32. G.H. GILMER et P. BENEMA, J. Cryst. Growth, 13-14, (1972) 148.
33. R. KAISCHEW, L. KEREMIDTSCHIEW et I.N. STRANSKI, Z. Metallk. 34 (1942) 201.
34. O. EISENLOEFFET, Thèse, T.U.Berlin - Charlottenburg, 1948.
35. H. MAHL et I.N. STRANSKI, Z. Metallk. 35, (1943) 167.
36. B. MUTAFTSCHIEV, Phys. Stat. Sol. 8 (1965) 223.
37. I.N. STRANSKI, Z. Phys. Chem. B 28, (1938) 451.
38. H. BETGHE, Surface Science 3, (1964) 33.
39. J.F. NICHOLAS, An Atlas of Models of Crystal Surfaces, Gordon et Breach, N.Y., 1965.
40. J. ZELL, G. BOUCHET, A.J. MASCALL et B. MUTAFTSCHIEV, Compt. Rend. (Paris) B 265, (1967) 1452.
41. B. MUTAFTSCHIEV, J. ZELL et Y. DUSAUSOY, Fourth European Regional Conference on Electron Microscopy, Rome 1968, p519.
42. B. MUTAFTSCHIEV et J. ZELL, Surface Science, 12, (1968) 317.
43. I.N. STRANSKI et E.K. PAPED, Z. Physik. Chem. B 38, (1937) 451.
44. L.L. BIRCUMSBAW, Phil. Mag. (7)3 (1927) 1286, 1287, 1290.
45. H.T. GRENAWAY, J. Inst. Met. 74, (1948) 133, 143, 146.
46. F. BASHFORTH et J.C. ADAMS, *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge University Press, 1883.
47. C.A. SMOLDERS et J.C. DUYVIS, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 80, (1961) 635.
48. LANDOLDT - BORNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Springer-Verlag, Berlin, 1961, Vol. 2, 4ème partie, P. 245.

49. J.E. LENNARD-JONES et A.F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. (London), A 163 (1937) 53
50. J.E. LENNARD-JONES et A.F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. (London), A 165 (1938) 1
51. A. MUNSTER, *Les Liquides simples*, Gauthier Villars, Paris, 1964.
52. H. EYRING et MU SHIK JHON, *Significant Liquid Structures*, 1969, P. 16
53. J.E. LENNARD-JONES et A.F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. (London), A 169 (1939) 317
54. GANS, Thèse, Berlin, 1959
55. F. CERUSCHI et H. EYRING, J. Chem. Phys. 7 (1939) 547
56. S. ONO, Mem. Fac. Eng. Kynshn Univ. 10 (1947) 190
57. H.M. PEEK et T.L. HILL, J. Chem. Phys. 18 (1950) 1252
58. J.S. ROWLINSON et C.F. CURTISS, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1519
59. J.A. BARKER, *Lattice Theories of The Liquid State*, Pergamon Press, 1963, P. 104-119
60. H. EYRING et MU SHIK JHON, *Significant Liquid Structures*, 1969, P. 23
61. F. ZERNIKE et J.A. PRINS, Z. Physik, 41 (1927) 184
62. D.G. HENSHAW, D.G. HURST et N.K. POPE, Phys. Rev. 92 (1953) 1229
63. D.G. HENSHAW, Phys. Rev. 105 (1957) 976
64. B.J. ADLER, S.P. FRANKEL et V.A. LEWINSON, J. Chem. Phys. 23 (1955) 417
65. M.N. ROSENBLUTH et A.W. ROSENBLUTH, J. Chem. Phys. 22 (1954) 881
66. J.G. KIRKWOOD et E. MONROE-BOGGS, J. Chem. Phys. 20 (1952) 929
67. J.D. BERNAL, *Liquids*, Symp. Gen. Motors Research Lab. Elsevier, Amsterdam, 1965, P. 25
68. G.D. SCOTT, Nature, 194 (1962) 956
69. R. KAPLOV, S.L. STRONG et B.L. AVERBACH, Phys. Rev. 138 (1965) A 1336
70. J.L. FINNEY et J.D. BERNAL, Nature, 213 (1967) 1079
71. H.S.M. COXETER, Illinois J. Math. 2 (1958) 746
72. F.C. FRANK, Proc. Roy. Soc. (London) A 215 (1952) 43
73. W.E. MORELL et J.H. HILDEBRAND, J. Chem. Phys. 4 (1936) 224
74. K.R. KNIGHT, *Liquids*, Symp. Gen. Motors Research Lab. Elsevier, Amsterdam, P. 49
75. R.H. EWING, J. Cryst. Growth 11 (1971) 221
76. B. MUTAFTSCHIEV, Bul. Soc. Fr. Miner. Crist. 92 (1969) 558
77. I.N. STRANSKI, Naturwissenschaften, Dtsch. 30 (1942) 425
78. G. TAMMAMN, Physik Z. 11 (1910) 609

79. J.W. CAHN, W.B. HILLIG et G.W. SEARS, Acta Met. 12 (1964) 1421.
80. J.J. KRAMER et W.A. TILLER, J. Chem. Phys. 12 (1965) 257.
81. D.A. RIGNEY et J.M. BLAKELY, Acta Met. 14 (1966) 1375.
82. M. VOLMER et O.SCHMIDT, Z. Phys. Chem. Leipzig, (1937) 467.
83. F.A. LINDEMANN, Z. Phys. Chem., Leipzig, 68 (1910) 205.
84. D. TURNBULL et R.E. CECH, J. Appl. Phys. 21 (1950) 804.
85. D.E. TEMKIN, *Growth and Imperfections of metallic crystals*, Consultant Bureau, N.Y. 1968, P. 11.
86. D. TURNBULL, *Liquids*, Symp. Gen. Motors Research Lab. Eselvier, Amsterdam, 1965, P. 6.
87. R.H. EWING. J. of Cryst. Growth, 11 (1971) 221.
88. D. NASON et W.A. TILLER, J. of Cryst. Growth, 10 (1971) 117.
89. K.A. JACKSON, J. of Crys. Growth, 10 (1971) 119.
90. M.E. GLICKSMAN et C.L. VOLD, Acta Met. 17 (1969) 1.
91. G.A. BASSETT, Phil. Mag. 3 (1958) 1042.
92. W.H. VAUGHAN et J.N. ROBINSON, J. of Cryst. Growth, 5 (1969) 259.
93. G. GOUJON, C. CHAPON et B. MUTAFTSCHIEV, J. of Cryst. Growth, 5 (1969) 317.
94. G.A. ALFINTZEV et D.E. OVSIENKO, *Crystal Growth*, Pergamon Press, 1967, p. 7
95. V.T. BORISOV, I.N. GOLIKOV et Yu.E. MATVEEV, J. of Cryst. Growth. 6 (1969) 72.
96. M. BIENFAIT et R. KERN, J. Chim. Phys. (1963) 1243.
97. R. LACMANN, Z. Naturforsch, 17 (1962) 808.
98. R. KAISCHEW et B. MUTAFTSCHIEV, Bull. Inst. Physico-chimie, Acad. Sci. Bulg. 2 (1962) 5.
99. N.H. FLETCHER, J. Chem. Phys. 29 (1958) 572 ; 38 (1963) 237.
100. J.L. SAMPSON et K.A. Mc CARTHY. J. Appl. Phys. 34 (1963) 142.
101. G. GOUJON, Thèse, Marseille (1969).
102. Shasikante RANTSORDAS, Thèse, Marseille (1971).
103. J. ZELL et B. MUTAFTSCHIEV, J. of Cryst. Growth, 3,4 (1968) 535.
104. J. ZELL et B. MUTAFTSCHIEV, J. of Cryst. Growth, 13,14 (1972) 231.